





DIE CHEMISCHE ANALYSE.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Halle, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Biltz-Breslau, Dr. Birckenbach-Ludwigshafen, Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Karlsruhe, Prof. Dr. Brunck-Freiberg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Dafert-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Ditz-Prag, Hofrat Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Ebler-Heidelberg, Prof. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Prof. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Gutbier-Stuttgart, Prof. Dr. Haber-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Hauser-Berlin, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Herzog-Prag, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Dr. Jorissen-Leiden, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. Kremann-Graz, Prof. Dr. Küster-Berlin, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Geh. Rat Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Moser-Wien, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Breslau, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiberg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Prof. Dr. Rosenthaler-Bern, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Königsberg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Skrabal-Graz, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Dir. Dr. Teichert-Wangen, Prof. Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Hofrat Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Darmstadt, Prof. Dr. Wölbling-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Gertrud Woker-Bern und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

XIX./XX. Band:

Der Nachweis organischer Verbindungen.

Ausgewählte Reaktionen und Verfahren.

Von

Dr. L. Rosenthaler,

a. o. Professor an der Universität Bern.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1914.

Der Nachweis organischer Verbindungen.

Ausgewählte Reaktionen und Verfahren.

Von

Dr. L. Rosenthaler,
a. o. Professor an der Universität Bern.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1914.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.



Vorwort.

Der Nachweis organischer Verbindungen ist eine der Aufgaben, welche ungemein häufig an alle chemisch Tätigen herantritt, an den Chemiker ebensowohl, als an den Nahrungsmittelchemiker, den Biochemiker, den Pharmazeuten, den Mediziner. Selbst in die anorganische Analyse dringt die Anwendung organischer Verbindungen und damit die Notwendigkeit ihrer Identifizierung mehr und mehr ein.

Bedenkt man, welch guter Pflege sich die anorganische Analyse seit langer Zeit erfreut, so mag es auffällig erscheinen und ist nur historisch zu erklären, daß für die organische Analyse in didaktischer Hinsicht so wenig geschieht. An den Hochschulen tritt sie als Lehrfach fast nirgends auf, und ebenso ist eine literarische Zusammenfassung des ganzen Gebietes — wenigstens in deutscher Sprache — seit geraumer Zeit nicht mehr erfolgt.

Es erschien mir deswegen von Interesse, auf den theoretischen Grundlagen aufbauend, das Tatsachenmaterial der qualitativen organischen Analyse zusammenzufassen, besonders insoweit es für den in der Praxis stehenden Analytiker von Wert ist, es, soweit dies möglich war, nachzuprüfen und durch eigene Beobachtungen zu ergänzen.

Falls es mir geglückt sein sollte, in diesem Buch ein Werk zu schaffen, das unter genügender Berücksichtigung des Theoretischen sich für den in der Praxis stehenden Analytiker als brauchbar erweist, so würde ich das Ziel, das ich mir steckte, erreicht haben.

Herrn Prof. Dr. Margosches, dem Herausgeber der Sammlung, in der dies Buch erscheint, bin ich für manchen Hinweis zu Dank verpflichtet.

Bern, im April 1914.

Der Verfasser.



Inhaltsübersicht.

Dritter Abschnitt.

Vierter Abschnitt.

Zwölfter Abschnitt.

Dreizehnter Abschnitt.

Vierzehnter Abschnitt.

Fünfzehnter Abschnitt.

Sechzehnter Abschnitt.

Siebzehnter Abschnitt.

Achtzehnter Abschnitt.

Neunzehnter Abschnitt.

Zwanzigster Abschnitt.

Einundzwanzigster Abschnitt.

Zweiundzwanzigster Abschnitt.

Dreiundzwanzigster Abschnitt.

Vierundzwanzigster Abschnitt.

Fünfundzwanzigster Abschnitt.

Verzeichnis der Nachträge.

(Siehe Seite 935—950.)

Nachträge sind vorhanden:

Einleitung.

Die Absicht, die ich mit diesem Buche verfolge, besteht darin, diejenigen organischen Verbindungen vom analytischen Standpunkt aus zu behandeln, die der in der Praxis stehende Analytiker nachzuweisen in die Lage kommt.

Die Aufgabe des praktischen Analytikers ist dann erfüllt, wenn er die Identität einer vorliegenden oder in geeigneter Weise isolierten Verbindung mit einer bekannten Verbindung nachgewiesen hat. Dazu ist es offenbar nötig, die Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindung mit denen der in Frage kommenden Verbindung zu vergleichen. Zwei Verbindungen, die in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen, sind identisch. Alle bekannten Eigenschaften einer Verbindung festzustellen, wird indes in der Analyse nur in verhältnismäßig wenigen Fällen möglich und meistens unnötig sein. Denn von zwei Substanzen, die in mehreren wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen, läßt sich mit großer Sicherheit sagen, daß alle ihre Eigenschaften identisch sein werden. Für die analytische Praxis ist diese Regel von großer Bedeutung. Denn es wird verlangt, daß eine Verbindung nicht nur mit aller Sicherheit identifiziert wird, sondern daß dies auch ökonomisch erfolge, d. h. mit dem möglichst geringen Aufwand von Zeit, Mühe und Material. Dies Ziel kann aber offenbar nur dann erreicht werden, wenn nicht willkürlich beliebige Eigenschaften einer Verbindung zu seiner Identifizierung herangezogen werden, sondern wesentliche. Dies werden solche sein, die eine Verbindung mit keiner anderen gemeinsam hat, oder wenigstens mit einer möglichst geringen Anzahl von Verbindungen. Die wesentlichen Eigenschaften zerfallen wieder in individuelle und generelle. Die ersteren sind solche, wie z. B. der Schmelzpunkt, die unter vergleichbaren Substanzen, mit wenigen Ausnahmen, wirklich nur für eine einzige zutreffen, die letzteren solche, mit denen sich Gruppen von Verbindungen charakterisieren lassen, z. B. die allgemeinen Reaktionen der Phenole. Nach Feststellung der generellen Eigenschaften kann schon eine individuelle ausreichen, um eine Verbindung zu identifizieren. Hat man z. B. beobachtet, daß ein vorliegender Körper eine gesättigte Fettsäure ist, so kann er, wenn sein Schmelz-

punkt 43,6° ist und bei allen Fraktionsversuchen unverändert derselbe bleibt, nichts anderes als Laurinsäure sein.

Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie organischer Verbindungen sind dieselben wie die der anorganischen Analyse; deren Kenntnis, wie sie etwa aus Ostwalds „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ erworben werden kann, muß als bekannt vorausgesetzt werden. Auch die Methodik der Untersuchung ist für die beiden großen Gebiete der analytischen Chemie im wesentlichen dieselbe. Doch besitzt auf organischem Gebiet die Feststellung einer Anzahl von physikalischen Eigenschaften große praktische Bedeutung, während man von ihnen in der Praxis der anorganischen analytischen Chemie so gut wie keinen Gebrauch macht. Hierher gehören: Schmelz- und Erstarrungspunkt, Siedepunkt, spezifisches Gewicht, optische Aktivität[1]), Brechungs-[2]) und Absorptionsvermögen. Die Verfahren, die zur Feststellung dieser Eigenschaften dienen, müssen ebenfalls als bekannt vorausgesetzt werden.

Das Prinzip der Oekonomie im analytischen Arbeiten findet seinen schärfsten Ausdruck in der Mikrochemie, die insbesondere seit den Arbeiten von H. Behrens mehr und mehr Bedeutung gewinnt. Mikrochemische Reaktionen führt man gewöhnlich auf dem Objektträger aus. Man bringt die zu untersuchende Substanz in eine Ecke des Objektträgers, löst in einem Tröpfchen Wasser von etwa 1 mm^3 Inhalt und bringt an den Rand des Tropfens ohne Umrühren eine kleine Menge des Reagens, am besten als Pulver oder eventuell in konzentrierter Lösung. Die Beobachtung der Reaktion erfolgt

---

[1]) Die Größe der optischen Aktivität wird definiert durch die spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$ oder $\frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$, worin α die am Polarisationsapparat abgelesene Drehung (in Winkelgraden) bedeutet, c die Konzentration g in 100 ccm, l die Länge der Röhre (in dm), p die Konzentration g in 100 g und d das spezifische Gewicht. In dem Ausdruck $[\alpha]_D^{15}$ bedeutet 15 die Temperatur, D das Licht der D-Linie, also Natriumlicht.

[2]) Die Größe des Brechungsvermögens findet ihren Ausdruck in dem Brechungsexponenten oder Brechungsindex $n = \frac{\sin i}{\sin r}$, wo i den Einfallswinkel in der Luft, r den Brechungswinkel in der Flüssigkeit bedeutet. Als spezifische Refraktion bezeichnet man den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, wo wieder n den Brechungsexponenten, d das spezifische Gewicht bedeutet. Durch Multiplikation dieses Ausdrucks mit dem Molekulargewicht (M) erhält man die Molekularrefraktion.

mit Hilfe des Mikroskops. Zum Eindringen in die Mikrochemie studiere man:

H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse.

F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie.

An dieser Stelle sei auch auf die Goppelsrödersche Kapillaranalyse hingewiesen, die sich in manchen Fällen nützlich erweisen kann. Sie beruht darauf, daß das Kapillar- und Adsorptionsverhalten der gelösten Körper gegenüber Filtrierpapier ein sehr verschiedenes ist. Zur Ausführung der Versuche bringt man Streifen von Filtrierpapier, die man in geeigneter Weise befestigt hat, so in die zu untersuchende Flüssigkeit, daß das untere Ende 3—5 cm eintaucht. Die in Lösung befindlichen Verbindungen steigen je nach ihrer Natur verschieden weit in die Höhe, so in verschiedenen Regionen des Filtrierpapiers mehr oder minder breite Zonen bildend. Es kann so in vielen Fällen eine Trennung von Verbindungen erzielt werden, so daß man dann deren Reaktionen entweder direkt auf dem Filtrierpapier oder nach vorhergehendem Herauslösen vornehmen kann [1]).

Die Art und Weise, in der man vorzugehen hat, um einen organischen Körper zu identifizieren, hängt zunächst davon ab, ob es sich um einen einzelnen Körper oder ein Gemisch handelt. Von vornherein sei bemerkt, daß der Geübte abkürzende Verfahren einschlagen kann und daß eine genaue Kenntnis der Substanzen selbst, besonders ihrer äußeren Eigenschaften, mit einem Schlag da auf die richtige Spur führen kann, wo der Anfänger genötigt ist, langsam und systematisch vorzugehen.

Ist die Substanz rein, so wird man sich zunächst nach S. 6 vergewissern, ob sie organisch ist, d. h. Kohlenstoff enthält. Man wird dann weiter prüfen, ob sie außerdem Stickstoff, Halogen, Schwefel, Phosphor u. dgl. (siehe S. 7 ff.) enthält. Man wird dann bei festen Substanzen den Schmelzpunkt, bei flüssigen den Siedepunkt ermitteln und wird dann in vielen Fällen sich aus den am Ende des Buchs befindlichen Tabellen darüber orientieren können, um welchen Körper es sich handelt. Ist dies nicht möglich, so suche man zu ermitteln, in welche Klasse von Verbindungen der vorliegende gehört. Man beginnt damit, einige Löslichkeitsversuche zu machen und das Verhalten der Lösung gegen Reagenzpapiere festzustellen, um zu ermitteln, ob es sich um eine Säure,

---

[1]) Näheres darüber in den Veröffentlichungen von Goppelsröder. Ein kurzer Abriß findet sich in Königs Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl. 1910, Bd. III, 1. Teil, S. 215.

eine Base oder einen neutralen Körper handelt. Bei letzteren hat man unter anderem besonders ins Auge zu fassen, daß ein Salz vorliegen kann; das Salz einer Säure meistens dann, wenn beim Verbrennen auf dem Platinblech ein fester Rückstand bleibt. Letzterer wird, wenn es sich um ein Salz der Alkalien oder Erdalkalien, einschließlich des Magnesiums, handelt nach Befeuchten mit Wasser alkalisch reagieren. Auf Ammoniumsalze ist in üblicher Weise zu prüfen. Enthält die neutrale Substanz Stickstoff, ohne ein Ammoniumsalz zu sein, so kann es sich um ein Alkaloidsalz handeln. Man wird dann in den meisten Fällen Ausscheidung der freien Base erhalten, wenn man die wäßrige Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt.

Außer vielen Salzen zeigen neutrale Reaktion: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Kohlenhydrate, Aether, Ester.

Sauer reagieren: Säuren, manche Phenole.

Alkalisch reagieren: Viele stickstoffhaltige Körper, besonders in den Gruppen der Amine und der Alkaloide.

Weitere Anhaltspunkte erhält man meist, wenn man das Verhalten der Körper gegen einige einfache Reagentien prüft. Dazu gehören unter anderem Eisenchlorid (Färbungen mit Phenolen und allgemein Enolen), Silbernitrat mit und ohne Zusatz von Ammoniak (Reduktion durch Aldehyde, mehrwertige Phenole, einige Amine), allgemeine Alkaloidreagentien (vgl. Abschnitt Alkaloide), Naphtholschwefelsäure (allgemeines Reagens auf Kohlenhydrate), Bleiacetat (Fällungsmittel für viele Säuren und vereinzelte Phenole), Phenylhydrazin (allgemeines Reagens für die Carbonylsubstanzen).

Gelingt es mit den in diesem Buche gegebenen Hilfsmitteln nicht, eine Verbindung zu identifizieren, so bleibt noch übrig, auf reinchemische Weise vorzugehen und zunächst ihre Elementarzusammensetzung zu bestimmen und dann eventuell noch ihr Molekulargewicht. Man wird dann mit Hilfe des Lexikons der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter (3. Auflage 1910) in der Lage sein, unter den Körpern der gleichen Formel den vorliegenden herauszufinden.

Liegt eine Verbindung nicht in reinem Zustand vor, d. h. verunreinigt, gelöst oder mit anderen gemischt, so versuche man, wenn möglich, sie in reinem Zustand zu isolieren. Wenn dies nicht gelingt, gehe man an die Herstellung charakteristischer Verbindungen und Derivate, und nur, wenn alle anderen Hilfsmittel versagen, begnüge man sich mit der Ausführung von Reaktionen. Letztere allein sind selten geeignet, eine Verbindung mit aller Sicherheit zu identifizieren. Homologe Verbindungen z. B. verhalten sich vielfach gleichmäßig. Hat man dagegen

eine Verbindung in reinem Zustand isoliert, so wird man nach Feststellung der nötigen physikalischen Konstanten ihre Identifizierung durch Anstellung der charakteristischen qualitativen Reaktionen sichern.

Aus dem hier Dargelegten ergibt sich die Anordnung des Stoffs für die einzelnen Verbindungen. Nach Beschreibung der physikalischen und eventuell physiologischen Eigenschaften werden die analytisch wichtigen Verbindungen und Derivate aufgeführt. Es folgen die qualitativen Reaktionen mit Einschluß der mikrochemischen, und den Schluß bilden die Methoden zum Nachweis der Verbindung neben anderen und Trennungsverfahren.

Nachweis einzelner Elemente.

1. Kohlenstoff. a) Man erhitzt ein wenig der Substanz vorsichtig im Reagenzglas oder auch auf dem Platinblech. Es wird dann häufig, nachdem zuerst Verbrennung eingetreten ist, Kohle als solche zurückbleiben und erst bei weiterem Erhitzen gleichfalls verbrennen. Man achte darauf, ob Asche zurückbleibt (vgl. S. 4).

b) Exakter ist folgendes Verfahren, das im Gegensatz zu a) auch bei nicht allzuleicht flüchtigen Körpern zum Ziel führt: Man vermischt die Substanz mit gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat und erhitzt die Mischung in einem Reagenzglas, das man in geeigneter Weise mit einem zweiten, Barytwasser enthaltenden, verbunden hat. Die aus der Kohle entstehende Kohlensäure wird das Barytwasser durch Abscheidung von Bariumcarbonat trüben.

c) Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen, z. B. leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, muß man ein Verfahren einschlagen, wie es für die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff in der sog. Elementaranalyse üblich ist. Näheres darüber siehe in den Lehrbüchern der analytischen Chemie, in Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen u. a.

2. Wasserstoff. Der Nachweis beruht auf der bei der völligen Oxydation der organischen Körper eintretenden Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser. Die Ausführung kann mit den vorher wasserfrei gemachten Körpern nach einem der drei unter Kohlenstoff angegebenen Verfahren erfolgen (bei b natürlich ohne das Reagenzglas mit Barytwasser). Das Wasser wird meist schon dadurch sichtbar, daß es sich an den kälteren Teilen des Apparates niederschlägt. Empfindlicher wird der Nachweis, wenn man die Dämpfe auf ein Kaliumbleijodidpapier[1]) (W. Biltz) einwirken läßt. In der Elementaranalyse (siehe 1c) wird das Wasser durch die Gewichtszunahme eines Chlorcalciumrohrs nachgewiesen.

3. Sauerstoff. Eine Methode zum direkten Nachweis von Sauerstoff in organischen Körpern existiert nicht. Man weist ihn in der Regel durch Differenz

[1]) Zur Herstellung des Kaliumbleijodids vermischt man eine filtrierte warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 ccm Wasser mit einer warmen Lösung von 15 g Kaliumjodid in 15 ccm Wasser. Wenn die ganze Masse zu einem Brei fast weißer Nädelchen erstarrt ist, saugt man scharf ab, löst in 15—20 ccm Aceton und filtriert. Mit der Lösung befeuchtet man Filtrierpapier, das man am besten vorher bei 100—110° getrocknet hat. Das Aceton kann man, wenn nötig, durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Luftstrom entfernen.

Will man das Kaliumbleijodid in Substanz, so fällt man die Acetonlösung mit dem doppelten Volumen Aether, wäscht mit diesem und trocknet im Vakuumexsikkator. Zur Verwendung löst man wieder in Aceton (Biltz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **40** [1907] 2182).

nach, indem man alle anderen vorhandenen Elemente quantitativ bestimmt. Sehr häufig kann man schon aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Substanz (Alkohole, Phenole, Aldehyde, Säuren usw.) auf einen Sauerstoffgehalt schließen.

4. Stickstoff. a) Verfahren von Lassaigne. Man erhitzt in einem trockenen Reagenzglas 0,05—0,1 g Substanz mit Natrium oder Kalium, bis das Gemisch schwach glüht. Nach dem Erkalten übergießt man mit Wasser (Vorsicht! wegen noch vorhandenem unzersetztem Metall), zerreibt dann den Rückstand mit Wasser gründlich und weist dann im Filtrat das vorhandene Cyanid nach. Man kann sich dazu der Berlinerblaureaktion in der Ausführung von Vorländer bedienen: Man kocht nach Zusatz einiger Tropfen Ferrosulfatlösung 1—2 Minuten, filtriert von dem Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit 3—10 Tropfen frischer, kaltgesättigter Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol (nicht Eisenchlorid). Unter spontaner Oxydation tritt Bildung von Berlinerblau ein. Vgl. außerdem unter Blausäure.

Die Lassaignesche Reaktion in der angegebenen Form ist mit der überwiegenden Mehrzahl der organischen Stickstoffderivate durchführbar. Sie versagt nur bei Diazoverbindungen und bei manchen Pyrrolderivaten[1]). In ersteren läßt sich der Stickstoff nach Dumas nachweisen (siehe unten), in letzteren durch die Kehrersche Modifikation der Lassaigneschen Reaktion:

Man bringt die Substanz in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen, nicht zu weiten Glasröhrchens, wie sie zur Reduktion von arseniger Säure durch Kohlensplitterchen dienen und das Natrium in die untere, nicht verjüngte Stelle des Röhrchens. Dann erhitzt man diese Stelle vorsichtig zum Glühen, bringt die Substanz, die vorher nur möglichst wenig erwärmt werden darf, durch eine zweite, sehr kleine, bewegte Flamme sehr vorsichtig zum Schmelzen und erhitzt so weiter, daß die entweichenden Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen; durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe zum Teil wieder verdichtet und wieder bis an das glühende Metall vorgetrieben werden.

Bei Substanzen, die neben Stickstoff Schwefel enthalten, muß man mehr Metall anwenden und nachher einen Ueberschuß von Eisenchlorid.

b) Weitere, aber nur ausnahmsweise heranzuziehende Methoden sind diejenigen, die für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs angewendet werden. Dazu gehören die Methoden von Dumas, Kjeldahl und Varrentrapp-Will. Für ihre Ausführung muß auf die S. 6 genannten Bücher verwiesen werden.

Für den der Varrentrapp-Willschen Methode entsprechenden qualitativen Nachweis empfehlen H. Brach und E. Lenk[2]) folgende Anordnung.

Ein Reagenzglas A (siehe Abbildung auf S. 8) wird durch einen Gummistopfen mit der Filtrierröhre B verbunden, deren Kugel unten mit Glaswolle, darüber mit Glasperlen beschickt ist. Die Filtrierröhre ist an ihrem oberen Ende mit einer Vakuumpumpe C in Verbindung. In die Filtrierröhre hinein hängt ein Streifen feuchtes, rotes Lackmuspapier frei an einem Draht, der zwischen Gummistopfen und Glaswand eingeklemmt ist. Die zu untersuchende Substanz wird mit Aetzkali in A

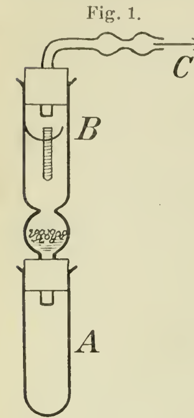
---

[1]) Pyrrolderivate geben mit metallischem Kalium erhitzt Dämpfe, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben.

[2]) H. Brach u. E. Lenk, Chem.-Ztg. 35 (1911) 1180.

allmählich bis zum Schmelzen des Aetzkalis erhitzt, worauf man langsam und schwach ansaugt. Durch den entstehenden Ammoniak wird das Lackmuspapier gebläut, während das spritzende Aetzkali durch die Glaswolle und die Glasperlen zurückgehalten wird.

Fig. 1.



Vorrichtung zum Nachweis von Stickstoff nach H. Brach und E. Lenk.

5. Chlor, Brom und Jod. a) Verfahren von Beilstein. Man erhitzt Kupferoxydpulver, das man in die Oese eines Platindrahts gebracht hat, zum Glühen, bis die Flamme keine grüne Färbung mehr zeigt. Dann bringt man die Substanz auf das Kupferoxyd, erhitzt wieder und beobachtet die Färbung der Flamme, die bei Anwesenheit von Halogen grün oder blaugrün wird.

Bei sehr leichtflüchtigen Körpern kann man so vorgehen, daß man ihre Dämpfe über das erhitzte Kupferoxyd streichen läßt; es genügt schon, eine Schale mit einigen Tropfen der Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der Flamme zu halten oder durch gelindes Hineinblasen die Dämpfe der Flamme zuzuführen.

b) Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (Chromsäure oder Bichromat, Permanganat) werden die Halogene frei und können in üblicher Weise nachgewiesen werden. Man kann sie z. B. nach Messinger in Jodkaliumlösung auffangen. Das Auftreten von Jod wird man vielfach schon an den violetten Dämpfen erkennen. Jod wird bisweilen schon beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure allein frei.

c) Außerdem kommen noch die Methoden gelegentlich in Betracht, wie sie zu den quantitativen Bestimmungen vorzugsweise dienen, so die Kalkmethode: Man erhitzt die Substanz, mit der zehnfachen Menge chlorfreiem gebranntem Kalk gemischt, im Tiegel zum schwachen Glühen, löst in verdünnter Salpetersäure (bei Jodiden Zusatz von etwas SO_2) und weist im Filtrat die Halogenionen in bekannter Weise nach.

Im Pringsheimschen Verfahren wird mit Natriumperoxyd erhitzt[1]). Im Verfahren von Carius erhitzt man die Substanz bei Gegenwart von Silbernitrat mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) im Einschlußrohr und erhält so Halogensilber.

d) Für Brom speziell erwärmt man die Substanz mit Chromsäurelösung und läßt die entstehenden Bromdämpfe auf ein Filtrierpapier einwirken, das man mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung getränkt hat. Das Papier wird durch Bromdämpfe blauviolett gefärbt (Guareschi[2]), Denigès)[3]). Man nimmt entweder eine sehr konzentrierte Lösung von Chromsäure oder kristallisierte Chromsäure mit ein wenig Wasser (Guareschi).

6. Für den Nachweis von Fluor lassen sich keine ganz allgemeingültigen Verfahren angeben. Nichtflüchtige Fluorverbindungen erhitzt man mit Aetznatron allein oder unter Zusatz von Salpeter, fällt das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Calcium- oder Bariumchlorid und weist in dem Niederschlag das Fluor in bekannter Weise nach.

---

[1]) Ausführung siehe Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 1267.

[2]) Guareschi, Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913) 451, 538, 607.

[3]) Denigès, Compt. rend. **155** (1912) 721.

Manche Substanzen geben beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Fluorwasserstoff ab, in anderen Fällen kann man das Fluor durch Erhitzen mit metallischem Natrium (eventuell im Einschlußrohr) an dieses binden.

7. Schwefel. a) Man reduziert zu Sulfid.

Erhitzt man wie bei der Lassaigneschen Stickstoffprobe (siehe S. 7) mit metallischem Natrium, so erhält man Sulfid, das man nach Aufnehmen mit Wasser in üblicher Weise nachweist, etwa durch Schwärzung einer blanken Silbermünze oder einer alkalischen Bleiacetatlösung oder durch Violettfärbung mit Nitroprussidnatrium.

Verfahren von E. Deussen[1]. Die Substanz wird mit 0,1 g Soda und Filtrierpapierschnitzeln (von einem runden Filter von 9 cm Durchmesser) in einer Platinschale mit einigen Kubikzentimetern destilliertem Wasser übergossen und dann über einer Spirituslampe zur Trockene eingedampft. Nachdem man mit dem Rückstand noch 0,2 g wasserfreie Soda zerrieben, wird das Gemisch auf ein Stück Filtrierpapier von ca. 5 cm Seitenlänge gebracht und der Rest aus der Schale mit feuchtem Filtrierpapier ausgewischt und mit der Hauptmenge vereinigt. Aus der Papierhülle wird ein Röllchen geformt und darum ein Platindraht in drei oder vier Windungen gewickelt. Nach oberflächlichem Verkohlen des Röllchens wird das Sodagemisch durch die Flamme einer mäßig brennenden, mit Kahlbaumschem „molekularem Benzol" gespeisten Lötrohrlampe durch 6—10 Minuten dauerndes Erhitzen zum Schmelzen gebracht. In der filtrierten Lösung der Schmelze wird das Sulfid durch alkalische Bleiacetatlösung (10 Tropfen n-Bleilösung, 70 g Wasser, 30 ccm 2 n-Natronlauge) nachgewiesen. Die verwendeten Hilfsmittel müssen schwefelfrei sein. Empfindlichkeit $^3/_{1000}$ mg Schwefel.

b) Man führt durch Oxydationsmittel in Schwefelsäure über.

Trockene Verfahren: Man erhitzt die Substanz, die man mit der doppelten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat und Kaliumnitrat gemischt hat, im Porzellan- oder Silbertiegel, löst nach dem Erkalten in Wasser, und weist in der filtrierten Lösung die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure durch Bariumchlorid nach.

Anwendung von Natriumperoxyd nach Pringsheim siehe S. 8.

Feuchte Verfahren: Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure nach Carius[2] (siehe S. 8), am besten unter Zusatz einiger Tropfen Brom (Angeli), entsteht gleichfalls Schwefelsäure, ebenso durch Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung oder mit (schwefelsäurefreier!) Chromsäure und Salzsäure. Im letzteren Fall reduziert man die zuletzt noch vorhandene Chromsäure durch Weingeist, verjagt den Aldehyd durch Erhitzen und fällt mit Chlorbarium.

Die feuchten Verfahren sind nicht so allgemein anwendbar, wie die trockenen.

8. Phosphor. Man führt in Phosphorsäure über, indem man wie bei Schwefel (siehe oben 7 b) mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat erhitzt, oder nach dem Verfahren von Carius (siehe S. 8).

9. Arsen kann durch Oxydationsmittel, welche die organische Substanz zerstören (siehe 8. und 10.) in Arsensäure übergeführt werden. In vereinzelten Fällen kann man es durch Schwefelwasserstoff nachweisen, wenn man vorher mit Salzsäure erwärmt hat, häufiger durch die Gutzeitsche Probe: Naszierender

[1] E. Deussen, Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 1258.

[2] Natürlich ohne Zusatz von Silbernitrat.

Wasserstoff (aus Zink- und Salzsäure) führt das Arsen in Arsenwasserstoff über, der ein über die Oeffnung des Reagenzglases gehaltenes, mit Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrierpapier schwärzt.

10. Andere Elemente. Der Nachweis erfolgt allgemein nach Zerstörung der organischen Substanz. Dies erfolgt entweder durch Erhitzen, eventuell unter Zusatz von Oxydationsgemischen, wie Kaliumnitrat + Natriumcarbonat, oder durch feuchte Oxydation, sei es durch die Methode von Carius (siehe S. 8), die sich besonders für flüchtige Substanzen eignet, oder durch die Verfahren, wie sie in der toxikologischen Analyse üblich sind, etwa Erwärmen mit Kaliumchlorat-Salzsäure oder Erhitzen mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure.

Gelegentlich dürfte es sich auch nützlich erweisen, in solchen Fällen das Kjeldahlsche Verfahren anzuwenden (siehe S. 7), also Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumpermanganat (eventuell Kupfersulfat, Quecksilber, Kaliumsulfat).

Erster Abschnitt.

Kohlenwasserstoffe.

Die Gesamtgruppe der Kohlenwasserstoffe zeigt gegenüber Reagentien ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem es sich um gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe handelt. Allgemeine Reagentien auf Kohlenwasserstoffe sind deshalb nicht vorhanden. Ob irgendein vorliegender Körper ein Kohlenwasserstoff ist, zeigt die Elementaranalyse.

Die Kohlenwasserstoffe sind alle in Wasser unlöslich, in Weingeist vielfach schwer, meist gut in Aether löslich; die Löslichkeit der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe ist vielfach eine recht geringe. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe sind miteinander mischbar, die festen in den flüssigen löslich.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

I. Paraffine. C_nH_{2n+2}.

Die Paraffine sind unter anderem Bestandteile der Erdöle, des Erdwachses und der Braunkohlenteere.

Die niederen Glieder dieser Reihe (bis zum Butan) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, flüssig vom Pentan bis zum Pentadecan, die höheren Glieder sind fest. In Wasser sind alle unlöslich, in Weingeist lösen sich nur die unteren Glieder leicht; doch ist Petroläther mit absolutem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. Die höheren Paraffine lösen sich in Weingeist nur noch schwer. In Aether sind sie in der Regel löslich.

Die Paraffine werden von den meisten chemischen Agentien nicht angegriffen, insbesondere verhalten sie sich passiv gegen konzentrierte Schwefelsäure und kalte rauchende Salpetersäure, was zu ihrer Erkennung und zur Abtrennung von Substanzen anderer Körperklassen dienen kann. Zum Nachweis der flüchtigen unter ihnen ist die Destillation, zur Trennung der flüchtigen voneinander die fraktionierte Destillation heranzuziehen, womit jedoch eine exakte Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe nur schwer möglich ist, wenn,

Uebersicht über die Paraffine.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
			A. Normale Kohlenwasserstoffe.		
Methan[1]	CH_4	−186°	−164° (760 mm)	0,559 (als Gas)	
Aethan	C_2H_6	−172°	− 84° „ „	1,037 (als Gas)	
Propan	C_3H_8	− 45°	− 37° „ „	0,536 bei 0° (flüssig)	
Butan	C_4H_{10}	—	+ 0,6° „ „	2,046 (als Gas)	
Pentan	C_5H_{12}	−147,5°	+ 36,15° „ „	0,6454 bei 0° (flüssig)	
Hexan	C_6H_{14}	−93,5°	+ 69° „ „	0,6603 bei $\frac{20^0}{4^0}$	
Heptan	C_7H_{16}	—	+ 98,3° „ „	0,70186 bei $\frac{0^0}{4^0}$	
Octan	C_8H_{18}	−98,2°	+125,8° „ „	0,7188 bei $\frac{0^0}{4^0}$	
Nonan	C_9H_{20}	−51°	+149,5° „ „	0.7330 bei 0°	
Decan	$C_{10}H_{22}$	−31°	+173,0° „ „	0,7467 bei 20°	
Undecan	$C_{11}H_{24}$	−26,5°	+194,5° „ „	0,7448 bei $\frac{15^0}{4^0}$	
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	−12°	+214–216° „ „	0,7548 bei $\frac{15^0}{4^0}$	
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	− 6,2°	+234° „ „	0,7608 bei 15°	
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+ 5,4°	+252,5° „ „	0,7645 bei 20°	
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+10°	+270,5° „ „	0,7724 bei 15°	
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+18,2°	+287,5° „ „	0,7754 bei $\frac{18^0}{4^0}$	Perlmutterglänzende Blättchen
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+22,5°	+303° „ „	0,7766 bei $\frac{22,5^0}{4^0}$ (flüssig)	
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	+28°	+317° „ „	0,7768 bei 28° (flüssig)	
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	+32°	+330° „ „	0,7774 bei 32° (flüssig)	
Eikosan	$C_{20}H_{42}$	+36,7°	+205° (15 mm)	0,7779 bei 36,7° (flüssig)	

Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	+ 40,4°	+ 215° (15 mm)	0,8048 bei 15°	
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	+ 44,2°	+ 224,5° „ „	0,7782° bei 44,2° (flüssig)	
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	+ 47,4°	+ 234° „ „	0,7785° bei 47,4° (flüssig)	
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	+ 51,1°	+ 243° „ „	0,7786° bei 51,1° (flüssig)	
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	+ 53,9°	282—284° (40 mm)	0,7941° bei 60° (flüssig)	
Hexakosan	$C_{26}H_{54}$	+ 56,9°	294—296° „ „	0,7977° bei 60° (flüssig)	
Heptakosan	$C_{27}H_{56}$	+ 59,5°	+ 270° (15 mm)	0,7796° bei 59,5° (flüssig)	Im Bienenwachs
Octakosan	$C_{28}H_{58}$	+ 61,6°	310—312° (50 mm)	0,7945° bei 70° (flüssig)	
Nonakosan	$C_{29}H_{60}$	+ 62—63°	346—348° (40 mm)	—	
Triakontan	$C_{30}H_{62}$	+ 65,6°	—	—	
Hentriakontan	$C_{31}H_{64}$	+ 68,4°	+ 302° (15 mm)	0,7808 bei 68,4° (flüssig)	Im Bienenwachs
Dotriakontan	$C_{32}H_{66}$	+ 69,8°; 71°	+ 310° „ „	0,7810 bei 69,8° (flüssig)	Im Candellilawachs
Tritriakontan	$C_{33}H_{68}$	+ 71,8°	—	—	
Tetratriakontan	$C_{34}H_{70}$	+ 71—72°	366—368° (50 mm)	0,8009 bei 80° (flüssig)	
Pentatriakontan	$C_{35}H_{72}$	+ 74,7°	+ 331° (15 mm)	0,7816 bei 74,7° (flüssig)	
Hexatriakontan	$C_{36}H_{74}$	+ 76°	—	—	
Dimyricyl	$C_{60}H_{122}$	+ 102°	—	—	

B. Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette.

Isobutan	C_4H_{10}	—	+ 10,2° (760 mm)	0,6029 (0° flüssig)	
Isopentan	C_5H_{12}	− 20°	+ 28° (760 mm)	0,6454 (0° flüssig)	
Tertiäres Pentan			+ 9,5°	—	
Isohexan	C_6H_{14}	—	62°	0,7011 (0°)	
3-Methylpentan			63—65° (748 mm)	0,6681 $\left(\frac{19^0}{4^0}\right)$	
2,3-Dimethylbutan			58°	0,6680 (17,5°)	
Tertiäres Hexan			49,6—49,7 (760 mm)	0,6488 $\left(\frac{20^0}{0^0}\right)$	
Tetramethylpropan	C_7H_{16}	—	83—84°	0,6805 $\left(\frac{20^0}{0^0}\right)$	Leicht löslich in Salpetersäure (spez. Gew. 1,52)
Isoheptan			90,3°	0,7067 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	
2,7-Dimethyloctan	$C_{10}H_{22}$	—	159,5° (751,9 mm)	0,7358 $\left(\frac{9,8^0}{4^0}\right)$	

[1]) Methan kann nachgewiesen werden, indem man es durch Einwirkung von Ozon zu Formaldehyd (siehe S. 116) oxydiert (O. Hauser und H. Herzfeld, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **45** [1912] 3515).

wie gewöhnlich, ein Gemisch der nächsten homologen Glieder vorliegt. Eine solche Aufgabe wird für den Analytiker auch selten in Betracht kommen. Für die Beurteilung derartiger Gemische ist außer der Siedetemperatur auch das spezifische Gewicht in Betracht zu ziehen.

Von den Paraffinen mit unverzweigter Kette sind die niederen und mittleren Glieder bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig, von $C_{20}H_{42}$ an unzersetzt nur noch im Vakuum.

a) Trennung der Paraffine von anderen Kohlenwasserstoffen.

Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure gehen die Kohlenwasserstoffe der Aethylen-, Acetylen- und Benzolreihe in Lösung, die Paraffine nicht, auch nicht die Naphthene, die aber durch energisches Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure als Sulfosäuren gelöst werden. Auch durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden die Paraffine bei Dampfbadtemperatur im Gegensatz zu den anderen Kohlenwasserstoffen nur wenig angegriffen. Häufig genügt schon zur Entfernung von Nichtparaffinen wiederholtes Ausschütteln mit kalter rauchender Salpetersäure, so zur Abtrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Nach A. M. Nastjukoff[1]) kann die Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe von den ungesättigten cyclischen dadurch erfolgen, daß man mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und dem halben Volumen Formaldehydlösung zusammenschüttelt, wenn nötig durch Einstellen in Wasser kühlt, dann mit viel Wasser verdünnt und in überschüssiges Ammoniak eingießt. Die ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe geben so eine unlösliche Formaldehydverbindung, die Paraffine nicht.

Für den Nachweis von Paraffinen in Terpentinöl sind die unter a) erörterten allgemeinen Methoden heranzuziehen. Siehe außerdem J. Marcusson, Chem.-Ztg. **33** (1909) 966; H. Wolff, Pharm. Ztg. 58 (1913) 288, 470.

b) Trennung der Paraffine von Alkoholen.

Die Trennung von den niederen Alkoholen wird sich infolge der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse (siehe S. 56) leicht vornehmen lassen. Besondere Erwähnung verdient nur die Trennung der höheren Paraffine von den höheren Alkoholen, z. B. im Unverseifbaren von Wachsen. Man wird in manchen Fällen mit Hilfe von Weingeist zum

---

[1]) Nastjukoff, Russ. Phys. Chem. Ges. **36**, 881, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 257.

Ziele kommen, in dem beim Erwärmen die Paraffine kaum, die Alkohole gut löslich sind. Oder man acetyliert die Alkohole, indem man das Gemisch mit gleichen Teilen Essigsäureanhydrid auf 110—120° erwärmt. Auf der noch warmen Flüssigkeit schwimmt dann der größte Teil der Kohlenwasserstoffe und kann im Scheidetrichter abgetrennt werden.

Nach A. Leys[1]) kocht man das Gemisch von Kohlenwasserstoffen und höheren Alkoholen mit einer Lösung von rauchender Salzsäure in Amylalkohol. Die Alkohole lösen sich, die Kohlenwasserstoffe nicht.

II. Cycloparaffine und Naphthene C_nH_{2n}.

Beispiel:

```
        CH . CH3
   H2C /    \ CH2
      |      |
   H2C ------ CH2
```

Methylpentamethylen

Aus dieser Gruppe gesättigter Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung besitzen praktische Bedeutung die von C_5 an, die besonders im kaukasischen Erdöl vorkommen: Farblose Flüssigkeiten von erdölartigem Geruch, die in ihren Eigenschaften mit den Paraffinen beträchtliche Aehnlichkeit besitzen. Sie werden von Reagentien schwer, wenn auch etwas leichter als die Paraffine angegriffen. So wirken kalte Schwefelsäure, Salpetersäure, Nitriergemisch, Kaliumpermanganat bei saurer und alkalischer Reaktion nicht auf sie ein, dagegen heiße rauchende Schwefelsäure und die übrigen genannten Agentien bei erhöhter Temperatur; die Schwefelsäure führt dann hauptsächlich in Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl der C-Atome über, Salpetersäure wirkt je nach den Bedingungen nitrierend oder oxydierend.

Die spezifischen Gewichte sind niederer als die der entsprechenden aromatischen und höher als die der entsprechenden olefinischen Kohlenwasserstoffe. Auch die höheren Glieder dieser Reihe sind flüssig.

Ueber eine Reaktion der Naphthene siehe Charitschkoff, Zeitschr. für anal. Chem. 52 (1913) 491.

a) Trennung der Naphthene von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Man entfernt die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Schütteln mit 10 Gewichtsprozenten kalter konzentrierter Schwefel-

[1]) Leys, Journ. Pharm. Chim. [7] 5 (1912) 577.

Uebersicht über die Naphthene.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Brechungsindex
Pentamethylen (Cyclopentan)	C_5H_{10}	—	50,2—50,8° (760 mm)	0,7506 $\left(\frac{20,5^0}{4^0}\right)$	1,4039 (20,5°)
Hexamethylen (Cyclohexan) (Hexanaphthen)	C_6H_{12}	+ 4,7° (6,4°)	80,85° (760 mm)	0,7764 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	1,43197 $\left(\frac{18^0}{D}\right)$
Methylcyclohexan (Heptanaphthen)	C_7H_{14}	— 146°	100,2° (751 mm) 102—104° (760 mm)	0,7662 $\left(\frac{18,5^0}{4^0}\right)$	1,41705 $\left(\frac{18^0}{D}\right)$
1,3-Dimethylcyclohexan (Octonaphthen)	C_8H_{16}	—	120° (744 mm)	0,7736 $\left(\frac{18^0}{4^0}\right)$	1,4270 $\left(\frac{18^0}{D}\right)$
1,4-Dimethylcyclohexan	C_8H_{16}	—	118,2—118,6° (732 mm)	0,7690 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	1,4244 $\left(\frac{20^0}{D}\right)$
Hexahydrocumol	C_9H_{18}	—	150—153° (755 mm)	0,7667 $\left(\frac{20^0}{0^0}\right)$	—
α-Decanaphthen	$C_{10}H_{20}$	—	162—164°	0,7936 (0°)	—
β-Decanaphthen	$C_{10}H_{20}$	—	168—170° (752 mm)	0,7929 (20°)	—
Isodecanaphthen	$C_{10}H_{20}$	—	150—152°	0,8043 (0°)	—
Hendecanaphthen	$C_{11}H_{22}$	—	179—181°, 195°	0,8002 (14°)	—
Dodecanaphthen	$C_{12}H_{24}$	—	197°	0,8005 (14°)	—
Tetradecanaphthen	$H_{14}H_{28}$	—	240—241°	0,8190 (17°)	—
Pentadecanaphthen	$C_{15}H_{30}$	—	246—248°	0,8294 (17°)	—

säure; zur Abtrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe führt man sie folgendermaßen in Nitroverbindungen über: Man schüttelt mit dem halben Volumen eines Gemisches von 2 Volumen Schwefelsäure und 1 Volum rauchender Salpetersäure durch, indem man anfangs nur wenig unter guter Kühlung hinzusetzt und nach Zusatz der Gesamtmenge solange schüttelt, als die Flüssigkeit sich noch schwach erwärmt (Markownikoff) [1].

Zur Trennung von den aromatischen Kohlenwasserstoffen kann man letztere auch an ein Gemisch von 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Volum rauchender Schwefelsäure mit 7 % Anhydrid binden (Zelinsky) [2].

---

[1]) Markownikoff, Ann. Chem. **301** (1898) 154.

[2]) Zelinsky, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1908) 3678.

b) Trennung von Penta- und Hexamethylenkohlenwasserstoffen (Zelinsky).

Man behandelt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr bei 300°. Nur die Hexamethylenkohlenwasserstoffe werden angegriffen. Sie gehen in aromatische Kohlenwasserstoffe über. Man bindet diese an das Zelinskysche Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure (siehe S. 16).

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (sie sind ärmer an Wasserstoff, als die gesättigten) unterscheiden sich von den gesättigten dadurch, daß sie die allgemeinen Reaktionen der ungesättigten Körper geben. Analytisch brauchbar sind:

1. Addition von Brom. Man löst das Brom in Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder anderen indifferenten Lösungsmitteln und tröpfelt die Lösung in den Kohlenwasserstoff. Ist letzterer ungesättigt, so entfärbt sich die Flüssigkeit entweder sofort oder nach einiger Zeit, wenn nicht im zerstreuten Licht, so doch an der Sonne.

2. Reduktion von Kaliumpermanganat. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in reinem aldehydfreiem absolutem Alkohol versetzt man mit sodahaltiger Permanganatlösung. Reduktion (Abscheidung brauner Manganhydroxyde) zeigt die Gegenwart eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs an (Baeyer)[1]).

Bei schwerlöslichen Körpern kann man Pyridin als Lösungsmittel verwenden; doch ist das Reagens nicht haltbar (Pummerer und Dorfmüller, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** [1913] 2386).

3. Reduktion von Osmiumtetroxyd, das durch ungesättigte Körper zu schwarzem Osmiumdioxyd reduziert wird (Neubauer)[2]).

Alle diese Reaktionen sind mit Vorsicht zu gebrauchen, da sie manchmal auch bei ungesättigten Körpern ausbleiben können (z. B. die Bromaddition) oder aber eintreten, ohne daß typisch-ungesättigte Körper vorliegen (so 2. und 3.).

4. Tetranitromethan gibt infolge Addition gefärbte Lösungen (Ostromisslensky)[3]). Nur beweisend, wenn Körper mit Trimethylenring, die sich ebenso verhalten, abwesend sind.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. **245** (1888) 146.

[2]) Neubauer, Chem.-Ztg. **26** (1902) 944.

[3]) Ostromisslensky, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **84** (1911) 489.

5. Zahlreiche ungesättigte Körper geben Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure + Salicylaldehyd oder anderen aromatischen Aldehyden. Ausnahmen bilden ungesättigte Säuren mit der Doppelbindung benachbarter Carboxylgruppe (v. Fellenberg)[1].

I. Olefine. C_nH_{2n}.

Die niedersten Glieder sind Gase, die mittleren (vom Amylen bis zum Octadecylen) Flüssigkeiten, die höheren feste Körper. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich (infolge Bildung von Alkyl-Schwefelsäuren, bei höheren Kohlenwasserstoffen tritt teilweise Zersetzung ein). Mit Denigès Merkurisulfatreagens[2]) erhitzt, liefern einige (Aethylen ausgenommen) amorphe gelbliche Niederschläge.

Von den cyclischen Isomeren unterscheiden sie sich unter anderem dadurch, daß jene durch Jodwasserstoff nicht verändert werden, während die Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Unterscheidung und Trennung der Allyl- ($.CH_2.CH:CH_2$) von den Propenyl- ($.CH:CH.CH_3$) Verbindungen.

a) Unterscheidung. 1. Man übergießt 5 ccm einer gesättigten Lösung von Merkuriacetat mit 1—2 mm Benzollösung des betreffenden Körpers, schüttelt kräftig um und verschließt das Reagenzglas. Sind Propenylverbindungen vorhanden, so treten nach 15—45 Minuten glänzende Blättchen von Merkuroacetat auf, da nur die Propenylverbindungen durch Merkuriacetat oxydiert werden und zwar zu Glykolen, während die Allylverbindungen mit Merkuriacetat ein Additionsprodukt $R.C_3H_5<^{HgC_2H_3O_2}_{OH}$ geben (Balbiano und Paolini)[3]).

2. Viele Allylverbindungen, besonders Bestandteile ätherischer Oele, geben mit Phlorogluzinsalzsäure (siehe Reagentien) eine Rotfärbung (K. Kobert)[4]).

b) Trennung. 1. Sie beruht darauf, daß die Acetomerkuriverbindungen der Allylverbindungen im Gegensatz zu den bei der Einwirkung von Merkuriacetat auf Propenylverbindungen entstehenden Körpern in Aether unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Man löst in der 10—12-fachen Menge Aether und behandelt mit soviel einer Lösung von Merkuriacetat 1:4, daß auf ein Molekül der Verbindung ein Molekül $Hg(C_2H_3O_2)_2$ zur Anwendung gelangt. Nach 24 Stunden trennt man den Aether ab, zieht nochmals mit der gleichen Gewichtsmenge Aether aus, reinigt die ätherische Lösung durch Waschen mit Soda und Wasser und destilliert dann den Aether ab.

---

[1]) v. Fellenberg, Schweiz. Mitteilungen a. d. Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **1** (1910) 311.

[2]) Siehe Reagentien im Anhang.

[3]) Balbiano und Paolini, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. **36** (1902) 3578.

[4]) K. Kobert, Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 711.

Die in der wäßrigen Flüssigkeit gelöste oder suspendierte Verbindung zersetzt man nach Abdampfen des Aethers zur Wiedergewinnung der Allylverbindung mit Zink und Natronlauge. Man nimmt auf 5 g der Verbindung 10—12 g Aetznatron in Weingeist gelöst, erhitzt nach Zusatz von genügend granuliertem Zink oder Zinkpulver bei 70—80 ° am Rückflußkühler und treibt nach 8—10 Stunden die Allylverbindung mit Wasserdämpfen über (Balbiano)[1]).

2. Nach Bruni und Tornani geben Propenylverbindungen mit Pikrinsäure beim Mischen der weingeistigen ätherischen oder benzolischen Lösung der Komponenten Niederschläge, die Allylverbindungen nicht.

Trennung der Olefine von den anderen Kohlenwasserstoffen.

Allylverbindungen lassen sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Merkuriacetat auf oben geschilderte Weise trennen, ebenso von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen, da beide Gruppen nicht mit Merkuriacetat reagieren.

Da die Niederschläge, die eine Anzahl von Olefinen mit Merkurisulfat gibt, sich beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure unter Rückbildung der Olefine zersetzen, so kann man sich auch dieser Quecksilberverbindungen zur Abtrennung bedienen.

Uebersicht über die Olefine.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Aethylen	$CH_2:CH_2$	− 169°	− 103°	0,9784 (Luft = 1)
Propylen	$CH_3.CH:CH_2$	—	− 48°	1,498 (Luft = 1)
Normal-Butylen	$CH_3.CH_2.CH:CH_2$	—	− 5°	—
Pseudobutylen	$CH_3.CH:CH.CH_3$	—	+ 1°	—
Isobutylen	$(CH_3)_2C:CH_2$	—	− 6°	—
Normal-Amylen	$CH_3(CH_2)_2.CH:CH_2$	—	+ 39°	—
Isopropyläthylen	$(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$	—	+ 21,2°	0,648 (0°)
Trimethyläthylen	$(CH_3)_2.C:CH.(CH_3)$	—	+ 36,8° (753 mm)	0,68499 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$
Methyläthyläthylen	$(C_2H_5.CH_3).C:CH_2$	—	+ 31—32°	0,670 (0°)
Normal-Hexylen	$CH_3(CH_2)_3CH:CH_2$	—	+ 69°	0,6792 (23,3°)
„ -Heptylen	$CH_3(CH_2)_4CH:CH_2$	—	+ 95°, 98—99°	0,7026 (19,5°)
„ -Octylen	$CH_3(CH_2)_5CH:CH_2$	—	+ 123°	0,722 (17°)
„ -Nonylen	$CH_3(CH_2)_6CH:CH_2$	—	+ 150°	—
„ -Decylen	$CH_3(CH_2)_7CH:CH_2$	—	+ 172°	0,751 (15°)
„ -Undecylen	$CH_3(CH_2)_8CH:CH_2$	—	+ 195°	—
„ -Dodecylen	$CH_3(CH_2)_9CH:CH_2$	− 31,5°	96° (15 mm)	0,7954 } Beim Schmelzpunkt
„ -Tetradecylen	$CH_3(CH_2)_{11}CH:CH_2$	− 12°	127° (15 mm)	0,7936
Ceten	$CH_3(CH_2)_{13}CH:CH_2$	+ 4°	154° (15 mm)	0,7917
Normal-Octadecylen	$CH_3(CH_2)_{15}CH:CH_2$	+ 18°	179° (15 mm)	0,7910
Ceroten	$C_{26}H_{52}$	+ 58°	—	—
Melen	$C_{30}H_{60}$	+ 62°	—	—

[1]) Balbiano, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 1502.

Aethylen C_2H_4. Farbloses, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, von dem Wasser bei 0° 0,25, Weingeist 3,6 Volumprozente absorbiert. Wird von rauchender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert. Gibt, in eine Lösung von $PtCl_2$ in konzentrierter Salzsäure eingeleitet, Aethylenplatinchlorür $C_2H_4 . PtCl_2$, eine gelbe, in Wasser schwerlösliche Verbindung, aus der beim Kochen mit Wasser das Platin reduziert wird.

Aethylennitrit $C_2H_4(NO_2)_2$ oder $CH_2NO_3 . CH . NOH$ (Smp. 37,5°) aus Aethylen und NO_2; unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und Aether.

Amylen C_5H_{10} (Isoamylen) aus Gärungsamylalkohol mit wasserentziehenden Mitteln. Enthält vorwiegend Trimethyläthyläthylen neben Isopropyläthylen und Methyläthyläthylen. Sdp. 30—40°. Spez. Gew. 0,660—0,670.

Pental = Trimethyläthylen C_5H_{10}. Gibt mit Merkurisulfat in der Kälte weißen, beim Erhitzen (manchmal auch schon in der Kälte) gelblich werdenden Niederschlag, der sich mit Ammoniak schwärzt.

Mischt man 11 ccm Trimethyläthylen mit 10 ccm Eisessig, 15 ccm Amylnitrit und 7,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,385) unter Kühlung, oder leitet man, ebenfalls unter Kühlung, NO_2 in eine Lösung des Pentals in der doppelten Menge Eisessig, so scheidet sich Amylennitrit aus: $C_5H_{10}(NO_2)_2$ oder $(CH_3)_2—C(NO_3)—C(N . OH) . CH_3$ (Wallach)[1]. Aus Benzol oder Essigäther umkristallisiert, farblose, würfelförmige Kristalle vom Smp. 96—97°; nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

II. Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und mehr als einer doppelten Bindung.

Erythren (Butadien) $C_4H_6 = CH_2 : CH . CH : CH_2$. Sdp. + 1°. Kann (siehe Isopren) zu einer kautschukähnlichen Substanz polymerisiert werden.

Isopren (Methylbutadien) $C_5H_8 = CH_2 : C . (CH_3) . CH : CH_2$. Entsteht bei der trockenen Destillation des Kautschuks. Flüssigkeit. Sdp. + 36°. Spez. Gew. 0,6815 $\left(\frac{18,5^0}{4^0}\right)$. $n_{D\,18,5^0} = 1,42117$. Kann, besonders durch Erwärmen und geeignete Katalysatoren, zu Kautschuk polymerisiert werden[2].

Vereinigt sich wie seine Homologen mit SO_2 zu einer weißen, festen Verbindung, aus der durch Erhitzen der Kohlenwasserstoff regeneriert wird.

β, γ-***Dimethylbutadien*** $C_6H_{10} = CH_2 : C . (CH_3) . C . (CH_3) : CH_2$. Flüssigkeit. Sdp. + 71°. Spez. Gew. 0,7304 $\left(\frac{16,5^0}{4^0}\right)$. $n_{D\,16,5^0} = 1,44321$. Kann wie Isopren zu einer kautschukähnlichen Substanz polymerisiert werden.

Myrcen $C_{10}H_{16}$. Im Bayöl. Flüssigkeit. Sdp. 171—172°. Spez. Gew. 0,8023 (15°). $n_D = 1,4673$. Optisch inaktiv. Geht durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ über (Sdp. 171,5—173,5°. Spez. Gew. 0,7802 [20°]. $n_D = 1,4501$. Optisch inaktiv). Behandlung mit Schwefelsäure und Eisessig führt (teilweise) zu Linalylacetat.

Erhitzt man Myrcen im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 250—260° und destilliert den Inhalt der Bombe fraktioniert im Vakuum, so enthält die bei 175

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. **248** (1888) 162.

[2]) Vgl. Harries, Ann. Chem. **383** (1911) 184; daselbst weitere Literatur.

bis 195° (8 mm) übergehende Fraktion α-Kampforen $C_{20}H_{32}$. Löst man sie in Aether und leitet trockenes HCl-Gas ein, so entsteht $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$. Kristalle. Smp. 129—130° (Semmler und Jonas)[1].

Ocimen $C_{10}H_{16}$. Im Basilicum- und Esdragonöl. Sdp. 81° (30 mm). Spez. Gew. 0,794 (22°). $n_D = 1,4861$. Geht durch Natrium und Alkohol in Dihydromyrcen (siehe Myrcen) über.

III. Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und dreifacher Bindung. C_nH_{2n-2}.

Diese Kohlenwasserstoffe gleichen in ihren physikalischen Eigenschaften den Olefinen. Die zwei untersten Glieder sind gasförmig; vom Krotonylen bis zum Tetradecylacetylen sind es Flüssigkeiten; höhere Glieder fest. Diejenigen unter ihnen, deren dreifache Bindung sich zwischen den zwei endständigen C-Atomen befindet, geben mit ammoniakalischer Silbernitrat- oder Kupferchlorürlösung[2]) explosive Niederschläge, aus denen durch verdünnte Salzsäure wieder der ursprüngliche Kohlenwasserstoff frei wird. Auf dieses Verhalten läßt sich die Trennung von anderen Kohlenwasserstoffen begründen.

Acetylen C_2H_2 = [CH : CH]. Farbloses, mit stark leuchtender und rußender Flamme brennendes Gas, das mit Luft oder Sauerstoff ein explosives Gemisch gibt. Smp. −81°. Sdp. −85°. Spez. Gew. 0,92 (Luft = 1). Im gleichen Volum Wasser und 1/6 Volum Weingeist löslich. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht weißes, später meist grau werdendes Acetylensilber C_2Ag_2, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung rotes Acetylenkupfer $C_2Cu_2 + H_2O$, mit Neßlerschem Reagens weißes Acetylenquecksilber C_2Hg. Auch andere Metalllösungen geben beim Durchleiten von Acetylen Niederschläge, so Goldchlorid (schwarz) Palladiumchlorid (hellbraun); keine Niederschläge treten unter anderem ein mit Platinchlorid und alkalischer Bleilösung.

Calciumcarbid C_2Ca. Als Handelsware grauschwarzes, kristallinisches Pulver (rein: farblose, durchsichtige Kristalle), das mit Wasser und Säuren Acetylen entwickelt.

Hexin C_6H_{10}. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 71,5—72° (765 mm). Spez. Gew. 0,736 (0°).

Heptin (n-Amylacetylen) C_7H_{12} = [$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot$ C : CH]. Leicht bewegliche, stark lichtbrechende, eigenartig riechende Flüssigkeit. Sdp. 108—112°. Spez. Gew. 0,747 (20°). Ammoniakalisches Silbernitrat fällt weißen, ammoniakalisches Kupferchlorür gelben Niederschlag.

Octin (n-Hexylacetylen) C_8H_{14} = [$CH_3(CH_2)_5 \cdot$ C : CH]. Farblose, starkriechende Flüssigkeit. Sdp. 130—132° (745 mm); 31° (8 mm). Erstarrt unter 70°. Spez. Gew. 0,768.

Nonin (n-Heptylacetylen) C_9H_{16} = [$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot$ C : CH]. Farblose, stark-

---

[1]) Semmler u. Jonas, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 46 (1913) 1566.

[2]) Bereitung des Reagens siehe Reagentienliste.

riechende Flüssigkeit, bei niederer Temperatur Schuppen. Smp. — 65°. Sdp. 160° (745 mm); 51° (8 mm). Spez. Gew. 0,7791.

Decin (n-Octylacetylen) $C_{10}H_{18} = [CH_3 . (CH_2)_7 . C : CH]$. Farblose Flüssigkeit, bei niederer Temperatur Schuppen. Smp. — 36°. Sdp. 181—182° (745 mm); 69 bis 70° (8 mm). Spez. Gew. 0,7924.

Undecin (n-Nonylacetylen) $C_{11}H_{20} = [CH_3 . (CH_2)_8 . C : CH]$. Farblose, starkriechende Flüssigkeit, bei niederer Temperatur Schuppen. Smp. — 33°. Sdp. 202 bis 204° (745 mm); 91° (8 mm). Spez. Gew. 0,8024.

IV. Cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (Terpene).

Flüssigkeiten, seltener wie Kampfen feste Körper, Bestandteile der ätherischen Oele, häufig optisch aktiv. Löslichkeitsverhältnisse ungefähr wie bei anderen Kohlenwasserstoffen. Ihr spezifisches Gewicht ist höher als das der entsprechenden olefinischen Verbindungen; ihr Siedepunkt niederer. Sie verändern sich zum Teil schon, wenn sie bei gewöhnlichem Druck destilliert werden; deshalb sind sie möglichst im Vakuum zu destillieren. Der Siedepunkt der bicyclisch einfach ungesättigten Terpene liegt bei etwa 155—165°, der der monocyclisch doppelt ungesättigten bei 170—180°.

Der Brechungsexponent ist bei den Terpenen kleiner als bei den entsprechenden olefinischen Kohlenwasserstoffen und bei den bicyclischen Terpenen kleiner als bei den monocyclischen. Das spezifische Gewicht ist im allgemeinen bei den bicyclischen Terpenen höher (etwa 0,855—0,870) als bei den monocyclischen (etwa 0,845—0,852).

Chemisch verhalten sich die Terpene wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe und sind demgemäß durch ihre Additionsfähigkeit ausgezeichnet. Analytisch wichtige Additionsprodukte (Wallach) sind:

1. Die Halogenverbindungen, besonders die Bromide: Man läßt das Brom bei guter Kühlung von der Lösung der Terpene in Aetheralkohol oder Eisessig aufnehmen.

2. Verbindungen mit Halogenwasserstoff. Man gibt zu der Lösung des Halogenwasserstoffs in Eisessig die Eisessiglösung des Terpens und gießt zur Ausfällung in Eiswasser.

3. Nitrosite. Das mit Petroläther verdünnte Terpen wird mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit und dann unter Abkühlen und Umschütteln tropfenweise mit Eisessig versetzt. Aus dem in der Kältemischung bleibenden Gemisch scheiden sich (eventuell nach einigen Tagen) die entstandenen Verbindungen ab.

4. Nitrosochloride. Man schüttelt ein abgekühltes Gemisch

	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt	Hydrochloride	Bromide	Nitrolbenzylamine Nitrosite
Terpene $C_{10}H_{16}$.					
a) Monocyclische Terpene.					
d- u. l-Limonen	0,845 (20°)	175,5 bis 176,5°	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ Smp. 50° (Limonen u. Dipenten)	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 104°	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ Smp. 93°
Dipenten	0,845 (20°)	177–178°		$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 124–125°	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ Smp. 109°
Terpinolen	0,854 (20°)	ca. 185–187°	—	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 118°	—
Terpinen	0,845 (20°)?	ca. 180°	—	—	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{ONO}$ Smp. 155°
Phellandrene	0,842 (20°)?	170–173°?	—	—	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{ONO}$ α-Smp. 113–114° β-Smp. 102°
Sylvestren	0,847 (20°)	ca. 174°	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ Smp. 72°	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 135°	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ Smp. 71–72°
b) Bicyclische Terpene.					
Pinen	0,859 (20°)	155,5–156°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ Smp. 131°	$C_{10}H_{16}Br_2$ Smp. 169–170°	$C_{10}H_{16}<^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ Smp. 122–123°
Kampfen	0,850 (50°) flüssig	160°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ Smp. 150–160°	—	—
Fenchene	ca. 0,865 (20°)	ca. 155°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$	—	—
	ca. 0,840 (20°)	ca. 142–145°			
Nopinen	ca. 0,870 (20°)	ca. 160–165°	—	—	—
Sabinen	0,840 (20°)	167–168°	Limonen-dichlorhydrat	$C_{10}H_{16}Br_2$ flüssig	—
Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$.					
Cedren	ca. 0,94 (15°)	ca. 264°	—	—	—
Gurjunen	0,9044 (15°)	255°	—	—	—
Patschulene	ca. 0,93—0,94	ca. 260° (273–274°)	—	—	—
Cadinen	0,9247 (15°)	274°	$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ Smp. 118°	—	$C_{15}H_{24} \cdot N_2O_4$ Smp. 105—110°
β-Caryophyllen	ca. 0,91034 (17°)	128–128,5° (17 mm)	—	—	—
α-Caryophyllen	—	118–119° (10 mm)	—	—	$C_{15}H_{24}<^{NO}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$ Smp. 128°
α-Santalen	0,9134 (0°)	253–254°	$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ flüssig	—	—
β-Santalen	0,9139 (0°)	263–264°	$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ flüssig	—	—

von Terpen und Amyl- oder Aethylnitrit mit konzentrierter Salzsäure durch. Analog werden die Nitrosobromide hergestellt.

5. Nitrolamine erhält man durch Umsetzung der Nitrosochloride in weingeistiger Lösung mit geeigneten organischen Basen unter Erwärmen auf dem Wasserbad.

6. Verbindungen mit Wasser = Alkohole. Man erwärmt 1 Teil Terpen mit 2½ Teilen Eisessig und 0,1 Teilen 50%iger Schwefelsäure, nach Bertram und Walbaum[1]) beim Kampfen z. B. 2 bis 3 Stunden auf 50—60°. Es entsteht, oft unter Konstitutionsänderung, ein Acetat, das nach Verseifung den Alkohol liefert.

Zum Nachweis anderer flüchtiger Körper neben Terpenen kann es nützlich sein, diese zu zerstören. Man versetzt dazu nach v. Fellenberg[2]) mit Silbernitrat und Kalilauge, erhitzt ½ Stunde am Rückflußkühler und destilliert ab.

Monocyclische Terpene $C_{10}H_{16}$.

Beispiel:

```
              7
             CH3
              |
              C
            // 1 \\
     H2C 6        2 CH
      |              |
     H2C 5        3 CH2
            \  4 /
              C
              ||
              C
            / 8 \
         CH3     CH3
          9       10
```

Terpinolen
($\Delta^{1,4(8)}$-p-Menthadien).

Limonen ($\Delta^{1,8(9)}$-p-Menthadien). In ätherischen Oelen und im regenerierten Terpentinöl[3]) d- und l-Limonen. Sdp. 175,5—176,5°. Spez. Gew. 0,8402 $\left(\frac{21^0}{4}\right)$. $n_{D21^0} = 1{,}47428$. $[\alpha]_{D19,5} = 104{,}15^0$. Riecht zitronenähnlich.

Charakteristisch sind 1. Limonentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Rhombisch-hemiedrische Kristalle vom Smp. 104°. Aus Essigäther umzukristallisieren. $[\alpha]$D (in

---

[1]) Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] **49** (1894) 1.

[2]) v. Fellenberg, Schweiz. Mitteilungen a. d. Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **1** (1910) 311.

[3]) Das regenerierte Terpentinöl enthält außer Pinen und Limonen unter anderem noch Terpinolen, Terpinen, Cymol.

Chloroform) 73,27°. Geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol in Limonen über.

2. Das aus den Bisnitrosochloriden durch weingeistiges Kali entstehende Carvoxim. Smp. 72°. Flache Prismen aus Weingeist.

Dipenten = Inaktives Limonen. Sdp. 177—178°. 1. Tetrabromid. Smp. 124—125°. Von den aktiven Isomeren durch seine geringere Löslichkeit zu trennen. 2. Carvoxim, inaktiv. Smp. 93°. 3. α-Dipentennitrolbenzylamin. Durch Erwärmen von 10 g Nitrosochlorid, 12 g Benzylamin und 40 ccm Weingeist; zuletzt Ausfällen mit Wasser. Monokline, leicht zu erhaltende Kristalle. Smp. 109—110°.

Terpinolen ($\Delta^{1,4(8)}$-p-Menthadien) [1]. Sdp. ca. 185—187°; 67—68° (10 mm). Spez. Gew. etwa 0,854 (20°). Optisch inaktiv. n_D = 1,484. Charakteristisch: 1. Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Smp. 110°. 2. Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Monokline Tafeln (aus Aether). Smp. 116—118°. In die Lösung des Terpens in der gleichen Menge Amylalkohol + der doppelten Menge Aether trägt man die berechnete Menge Brom ein.

Terpinen. Wahrscheinlich ein Gemisch. Sdp. ca. 180°. Spez. Gew. ca. 0,845 (20°). n_D = ca. 1,480. Wahrscheinlich optisch inaktiv. Charakteristisch: Nitrit $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Monoklin. Smp. 155°. Zu 2—3 g Terpen, mit gleichviel Petroläther verdünnt, gibt man allmählich 2—3 g Natriumnitrit und die nötige Menge Essigsäure. Nachdem man dann die Mischung kurz in ein siedendes Dampfbad getaucht, stellt man sie 2 Tage beiseite. Löslich in Weingeist, Aether, konzentrierten Säuren. Gibt mit Benzylamin Nitrolbenzylamin: Smp. 137°. Behandlung des Terpinens mit Beckmannschem Chromsäuregemisch (6 Teile Kalium- oder Natriumdichromat, 5 Teile konzentrierte Schwefelsäure, 30 Teile Wasser) führt zur Zerstörung unter Abscheidung brauner Flocken (Nachweis neben anderen Terpenen).

Phellandren. Ein Gemisch aus in der Regel zwei Kohlenwasserstoffen, dem n-(α)-Phellandren (= $\Delta^{2,6}$-p-Menthadien) und dem Pseudo-(β)-Phellandren (= $\Delta^{2,1(7)}$-p-Menthadien). Spez. Gew. ca. 0,842 (20°). Sdp. ca. 170—173°. n_D = ca. 1,475. Rechts- oder linksdrehend. Charakteristisch: Nitrite. Man trägt 230 g 44%ige Natriumnitritlösung langsam unter Kühlung in ein Gemisch von 37 g Schwefelsäure und 40 ccm Wasser, überschichtet mit 100 g Phellandren und verdünnt zuletzt mit 400 g Ligroin. Nadeln (aus Chloroform und Aetheralkohol). Leicht in Chloroform, schwer in Aether, kaum in Weingeist löslich. Smp. 113 bis 114° bzw. 105° für n-(α)-Phellandrennitrit; Smp. 102° bzw. 97—98° für die β-Form. Das Nitrit der d-Form dreht nach links, das der l-Form nach rechts.

Sylvestren ($\Delta^{1,8(9)}$-m-Menthadien). Unter anderem in Kienölen. Sdp. ca. 174°. Spez. Gew. 0,847 (20°). n_D = ca. 1,475, $[\alpha]_D = +66{,}32°$ für die d-Form. (Auch die l-Form scheint vorzukommen.) Charakteristisch: 1. Dichlorhydrat. Smp. 72°. Monokline Tafeln (aus Weingeist) oder Nadeln (aus Aether). $[\alpha]_D$ (in Chloroform) + 18,99°. 2. Tetrabromid. Smp. 135—136°. Monoklin. $[\alpha]_D$ (in Chloroform) + 73,74°. 3. Die Lösung von Sylvestren in Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird durch einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure intensiv blau.

---

[1]) Auch zur Verfälschung ätherischer Oele benutzt.

Bicyclische Terpene $C_{10}H_{16}$.

Beispiel:

CH
H_2C CH_2
$H_3C—C—CH_3$
HC CH
C
|
CH_3

Pinen.

Pinen. In ätherischen Oelen und im regenerierten Terpentinöl. Sdp. 155,5—156°. Spez. Gew. 0,859 (20°). $n_{D21} = 1,4654$. Rechts- oder linksdrehend. Maximum $[\alpha]_D$ = ca. 45°. Charakteristisch: 1. Monohydrochlorid, „künstlicher Kampfer". Durch Einleiten (unter Kühlung) von trockenem HCl. Kristalle. Smp. 115—125°. Nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich. 2. Dibromid. Zu erhalten, wenn man das Pinen in trockenem CCl_4 gelöst bromiert. Smp. 169—170°. Hexagonal, inaktiv. Schwer in Weingeist, schwerer in Aether löslich. 3. Bisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16}NOCl)_2$[1]. Smp. 115° (meist niederer beobachtet). Inaktiv. Gibt mit Benzylamin das Nitrolamin mit Smp. 122—123°.

Der Nachweis von Pinen neben Limonen kann nach Chace darauf begründet werden, daß die Nitrosochloride verschieden kristallisieren. Nach Schimmel & Co. bildet die Pinenverbindung große Blättchen, die Limonenverbindung lange derbe Nadeln. Die nach Wallachs Vorschrift (siehe S. 22) hergestellten Verbindungen werden zuletzt in möglichst wenig Chloroform gelöst und dann mit soviel Methylalkohol versetzt, daß in der abgekühlten Flüssigkeit Kristalle auftreten. Nach Zusatz von mehr Methylalkohol werden die Kristalle abfiltriert und unter Oel betrachtet.

Kampfen. Fest. Smp. 51—52°. Sdp. 160° (158—159°). Spez. Gew. bei 50° (flüssig) ca. 0,850. n_D = ca. 1,470. $M_D = 43,91$. Rechts-, linksdrehend oder inaktiv. Charakteristisch: 1. Die vielfach mögliche Abscheidung als fester Körper. 2. Ueberführung in Isoborneol (Smp. 212°) nach der Methode von Bertram und Walbaum (siehe S. 24) und dessen Identifizierung als Phenylurethan (Smp. 138 bis 139°). 3. Oxydation in Eisessig mit $KMnO_4$ (3 Atome O). Aus der alkalisch gemachten Lösung destilliert Kampfenilon $C_9H_{14}O$ über: Oxim, Smp. 109—110°; Semicarbazon, Smp. 243°.

Fenchene. Gemisch von semicyclischen (Sdp. ca. 155°, spez. Gew. 0,865 (20°), $n_D = 1,468$) und ringungesättigten Körpern (Sdp. 142—145°, spez. Gew. ca. 0,840, n_D = ca. 1,450).

---

[1]) Zur Darstellung des Nitrosochlorids kann man nach Ehestädt (Ber. von Schimmel & Co. 1910, I, 165) in das sehr gut gekühlte Gemisch von Terpen und Aether die Gase einleiten, die man durch sehr langsames Eintröpfelnlassen einer konzentrierten Natriumnitritlösung in 32%ige rohe Salzsäure erhält.

Nopinen. Sdp. 160—165°. Spez. Gew. ca. 0,870 (20°). $n_D = 1,470$. Identifizierung, auch neben anderen Terpenen, z. B. Limonen, erfolgt durch Ueberführung in Nopinsäure $C_{10}H_{16}O_3$, indem man in der Kälte mit Permanganat oxydiert [1]). Smp. der Nopinsäure 126—128°; schwer in Wasser löslich, ebenso das Natriumsalz: glänzende, rechteckige Blättchen. Weitere Oxydation (mit PbO_2 oder $KMnO_4$) liefert das Keton Nopinon $C_9H_{14}O$ (mit Semicarbazon vom Smp. 188°), das sich durch charakteristischen Geruch auszeichnet.

Sabinen. Sdp. 167—168°. Spez. Gew. 0,840 (20°). $n_D = 1,466$. $[\alpha]_D = +63°$. Die einwandfreie Identifizierung erfolgt durch die Oxydationsprodukte. Kaliumpermanganat führt zu Sabinenglykol $C_{10}H_{16}(OH)_2$. Nach der Oxydation destilliert man noch vorhandene flüchtige Körper mit Wasserdampf ab, dampft das Filtrat ein, zieht mit Aether aus, destilliert das Gelöste im Vakuum und kristallisiert aus Wasser. Smp. 54°. Rechtsdrehend. Weitere Oxydation ergibt Sabinenketon $C_9H_{14}O$; Semicarbazon Smp. 135—137°.

2. Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$.

Gurjunen. In Dipterocarpusarten (Gurjunbalsam). Sdp. 255°. Spez. Gew. 0,9044 (15°). Linksdrehend. Ist durch Farbenreaktionen ausgezeichnet. Beim Einleiten von Salzsäure tritt violettrote Färbung auf. Mit Vanillin-Salzsäure erst purpurrot, dann violett. Eine Mischung gleicher Teile konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure färbt das mit CS_2 verdünnte Oel erst hellrot, dann violett.

Cadinen. Außer im Oleum Cadinum in sehr vielen ätherischen Oelen. Sdp. ca. 274—275°. Spez. Gew. 0,9247 (15°). Drehung verschieden, meist linksdrehend. Die Eisessiglösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure (wiederholter Zusatz kleiner Mengen) grün, dann blau, beim Erwärmen rot, besonders stark nach einiger Aufbewahrung des Cadinens (Wallach)[2]). Charakteristisch: 1. Das Dihydrochlorid. Smp. 118°. Rhombisch-hemiëdrisch. Schwer in Weingeist, leichter in Aether, noch besser in heißem Essigäther löslich. 2. Nitrosat. Zu einer kaltgehaltenen Mischung von 1 Teil Cadinen und 3 Teilen Eisessig gibt man 1 Teil Aethylnitrit und dann langsam ein Gemisch konzentrierter Salpetersäure und Eisessig (zu gleichen Teilen). Wenn man nach einigen Minuten mit dem gleichen Volumen Weingeist verdünnt, so fällt das Nitrosat aus: $C_{15}H_{24}N_2O_4$. Smp. 105 bis 110° (Zersetzung). Schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist und Benzol löslich.

Santalen. Im Sandelholzöl. 1. α-Santalen. Sdp. 253—254°. Spez. Gew. 0,9134 (0°). $[\alpha]_D = -15°$. Nitrosochlorid $C_{15}H_{24}NOCl$ durch Einwirkung einer Lösung von Nitrosylchlorid in Petroläther auf ebensolche Lösung des Santa-

---

[1]) Man kann z. B. 5 ccm Terpen mit einer Mischung von 12 g pulverisiertem Permanganat, 2,5 g Natriumhydroxyd, 200 g Wasser und ca. 500 g Eis 3 Stunden lang schütteln, dann mit Kohlensäure übersättigen und zur Entfernung nichtoxydierter Anteile mit Wasserdampf destillieren. Das Filtrat wird im Kohlensäurestrom auf etwa 200 ccm eingedampft und mehrmals zur Entfernung von Verunreinigungen mit Chloroform ausgeschüttelt. Die aus der weiter eingeengten Flüssigkeit sich ausscheidenden Kristallkrusten geben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt die Nopinsäure (Wallach; Schimmel & Co.).

[2]) Wallach, Ann. Chem. **238** (1887) 87.

lens unter Kühlung. Smp. 122°. Mit Piperidin das Piperidid $C_{15}H_{23}\langle{}^{NOH}_{C_5H_{10}N}$. Smp. 108—109°.

2. β-Santalen. Sdp. 263—264°. Spez. Gew. 0,9139 (0°). $[\alpha]_D = -35°$. Gibt zwei Nitrosochloride, trennbar durch Kristallisation mit 95%igem Weingeist. a) Schwer löslich, Smp. 152°, Piperidid Smp. 101°; b) leichter löslich Smp. 106°, Piperidid Smp. 104—105°.

i-α-Caryophyllen (Humulen). Unter anderem im Nelken-, Piment-, Copaivabalsam- und Hopfenöl. Sdp. 118—119° (10 mm). Vermutlich inaktiv.

Bisnitrosochlorid $(C_{15}H_{24}NOCl)_2$. Smp. 177°. Inaktiv. In ein Gemisch von je 5 ccm Caryophyllen, Weingeist, Essigäther und Aethylnitrit werden unter Kühlung 5 ccm einer gesättigten weingeistigen Lösung von Salzsäure eingetragen. Von gleichzeitig etwa entstehendem Bisnitrosochlorid des β-Caryophyllens reinigt man durch Aufnehmen in Weingeist, der 10% Essigsäure enthält. Die α-Verbindung bleibt ungelöst.

Nitrolbenzylamin $C_{15}H_{23}\langle{}^{NOH}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$. Smp. 128°. Durch Einwirkung von Benzylamin auf den vorhergehenden Körper.

β-Caryophyllen. Unter anderem in den ätherischen Oelen des Copaivabalsams, des Hopfens und des westindischen Sandelholzöls. Sdp. 128—128,5° (17 mm). Spez. Gew. 0,91034 (17°). n_D: 1,49899 (17°). Linksdrehend.

Bisnitrosochlorid. Smp. 159°. $[\alpha]_D = -98,07°$ (in Benzol).

Nitrolbenzylamin. Smp. 172—173°. $[\alpha]_D = +221,43°$ (in Chloroform). (Darstellung siehe oben.)

Nachweis des β-Caryophyllens neben anderen Körpern (Deußen).

2—3 g Oel werden in 10%iger ätherischer Lösung mit Stickoxyden ohne Kühlung behandelt. Nach vorheriger Blaufärbung fällt ein voluminöser gelblichweißer Körper $C_{12}H_{19}N_3O_6$ aus, der mit Aether gewaschen wird und nach Umkristallisieren aus Aceton bei 159,5° schmilzt.

Cedren. Im Cedernöl (von Juniperus virginiana). Wahrscheinlich ein Gemisch. Ein stark optisch-aktiver Anteil ($[\alpha]_D = -85°$) siedet bei 112—113° (bei 7 mm Druck).

Nachweis des Cedrens neben anderen Körpern (Semmler und Risse)[1].

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in wäßrigem Aceton) oder Ozon (in Eisessiglösung) erhält man eine Säure vom Sdp. 200—220° (10 mm), die mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure weiter oxydiert, die Cedrendicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ liefert. Aus 7%iger Salpetersäure kristallisiert sie in langen, durchsichtigen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Smp. 182,5°.

3. Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$.

Rein-Kautschuk $(C_{10}H_{16})x$ =

```
[        CH2—CH2         ]
       /         \
  CH3 . C         CH
        ||        ||
       HC         C . CH3
         \       /
          CH2—CH2        ]x
```

[1]) Semmler u. Risse, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 355.

Hauptbestandteil des Rohkautschuks. Polymeres des 1,5-Dimethylcycloctadiens (1,5). In reinem Zustand weiße amorphe Masse. Smp. ca. 120°.

Die Elastizität des Rohprodukts geht bei Abkühlung unter 0° verloren und kehrt bei gewöhnlicher Temperatur wieder zurück.

Unlöslich in Wasser und Weingeist. Löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether u. dgl. unter Entstehung einer klebrigen, gallertigen Masse. Die besten Lösungsmittel sind die bei seiner trockenen Destillation entstehenden Kohlenwasserstoffe (sog. Kautschuköl, bestehend aus Isopren u. a.), ein Gemisch aus 100 Teilen Schwefelkohlenstoff und 6—8 Teilen absolutem Alkohol, sowie geschmolzenes Naphthalin.

Optisch inaktiv.

Von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Kautschuk zerstört; fixe Aetzalkalien greifen wenig an; durch Ammoniak entsteht daraus allmählich eine klebrige Masse.

Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des Kautschuks in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und nachherige Fällung durch Weingeist oder Aether. Hellgelb; zersetzt sich bei 50—60°. Löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Weingeist, Aether und Eisessig.

Ozonid $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $_3$. Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung des Kautschuks in Chloroform. Glasige Masse, die mit Wasser gekocht Lävulinaldehyd und Lävulinsäure (siehe S. 391) bildet.

Guttapercha. Bei gewöhnlicher Temperatur unelastische, schneidbare Masse, fängt von 45° an zu erweichen und schmilzt bei 150°.

Unlöslich in Wasser; in Weingeist und Aether nur zu geringem Teil löslich; gut in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kautschuköl (siehe oben).

Anhang: Carotin und Xanthophyll.

Carotin (Caroten) $C_{40}H_{56}$. Orangefarbener Pflanzenfarbstoff. Rhombenförmige, fast quadratische Blättchen (aus Petroläther), vierseitige, häufig eingekerbte Blättchen (aus Aether). Smp. 167,5—168° (korr.). Beinahe unlöslich in kaltem, sehr schwer in siedendem Weingeist löslich, noch weniger in Holzgeist. Sehr schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther, leichter in höher siedendem Ligroin. In Aether: 1 g in 900 ccm kochendem; leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, gut noch in Benzol und sehr wenig in Aceton. Sehr verdünnte Lösungen sind intensiv gelb, konzentriertere tief orangefarbig; Lösungen in Schwefelkohlenstoff rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Blaufärbung ein, beim Verdünnen fallen grüne Flocken aus.

Jodid $C_{40}H_{56}J_2$. Dunkelviolette, kupferartig glänzende Prismen. Durch Versetzen von gesättigter ätherischer Carotinlösung mit ätherischer Jodlösung.

Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$. Gelber Pflanzenfarbstoff. Vierseitige, oft trapezförmige Täfelchen und schwalbenschwanzförmige Zwillinge (aus Holzgeist), lanzett- und keilförmig zugespitzte Prismen (aus Aethylalkohol). In der Durchsicht gelb bis orange, in der Aufsicht meist dunkelbraunrot mit stahlblauem Reflex. Smp. nach vorherigem Zusammensintern bei 172°. Unlöslich in niedrig siedendem Petroläther, in Holzgeist schwer (1 : 5 Liter kalt, 1 : 700 ccm heiß), besser in Aethyl- und Amylalkohol, Aether (1 g in 300 ccm kochendem) und Aceton löslich. In Chloroform löst es sich sehr leicht, auch in Phenol. Sehr verdünnte Lösungen sind goldgelb, konzentriertere orangerot, Schwefelkohlenstofflösungen rot. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie Carotin. In starker weingeistiger Salzsäure löst es sich, besonders bei kurzem Erwärmen, rein grün, nach wenigen Minuten erfolgt Uebergang in Blau.

C. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowohl die mit einfachem sechsgliedrigem Kern, wie das Benzol und seine Homologen, als die mit zwei oder mehreren kondensierten Ringen (Naphthalin u. dgl.) sind im allgemeinen gegen Reagentien widerstandsfähiger, als die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, unterscheiden sich aber von den gesättigten Kohlenwasserstoffen mit offener Kette und den Cycloparaffinen durch ihre größere Reaktionsfähigkeit. Charakteristisch ist für sie vor allem die leichte Substituierbarkeit von Kern-Wasserstoff durch SO_3H (Sulfosäuren) beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, und durch NO_2 beim Behandeln mit starker Salpetersäure oder Nitriergemisch. Besonders die so entstandenen Nitroderivate können durch Ueberführung in Amine häufig zu scharfem Nachweis der Kohlenwasserstoffe dienen (siehe S. 32). Doch ist zu bedenken, daß Salpetersäure nicht bei allen hierhergehörigen Körpern in der angegebenen Weise wirkt. Anthrazen z. B. gibt mit Salpetersäure nicht Nitroanthrazen, sondern Anthrachinon. Die große Reaktionsfähigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigt sich unter anderem auch darin, daß sie eine Anzahl von Farbenreaktionen geben, z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd oder Wasserstoffperoxyd (H. Ditz)[1]) oder Benzalchlorid oder Benzaldehyd. Diese Reaktionen können dazu benutzt werden, um allgemein aromatische Kohlenwasserstoffe neben gesättigten aliphatischen nachzuweisen. Doch ist, wie bei allen Farbenreaktionen, Vorsicht geboten, da auch viele andere Substanzen ähnliche Reaktionen geben.

[1]) H. Ditz, Chem.-Ztg. **31** (1907) 445 u. 486.

Zur Ausführung der Reaktion mit Benzalchlorid (E. Lippmann und J. Pollak)[1]) suspendiert man den Kohlenwasserstoff in Schwefelsäure und gibt unter Kühlung einige Tropfen Benzalchlorid hinzu. Die dann eintretenden Färbungen sind bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen angegeben.

Spezifisches Gewicht und Siedepunkt der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen (Ausnahmen kommen vor) höher als die der entsprechenden aliphatischen und hydrocyclischen Kohlenwasserstoffe.

Treten an den Ringen ungesättigte Seitenketten auf, so zeigen so konstituierte Körper Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wichtig für den Nachweis vieler dieser Kohlenwasserstoffe, besonders der mit kondensierten Ringen, sind ihre Additionsprodukte mit Nitroderivaten, besonders die mit Pikrinsäure, zu deren Bildung man unter Vermeidung von Wasser Lösungen der beiden Körper zusammenbringt. Diese Verbindungen zersetzen sich meist schon mit Wasser, besonders beim Erwärmen unter Freiwerden der Addenden, so daß man sie auch zur Abtrennung der Kohlenwasserstoffe verwenden kann.

Weiter sei hier auf die Reaktion zwischen diesen Kohlenwasserstoffen und Chloranil aufmerksam gemacht, die zu farbigen Verbindungen führt (H. Haakh)[2]).

Farbige Additionsprodukte lassen sich ferner durch Antimonpentachlorid erzielen. Man löst ca. 0,1 g Substanz in 1—2 ccm Tetrachlorkohlenstoff und versetzt tropfenweise mit einem Gemisch von 1 Volum Antimonpentachlorid und 2 Volumen Tetrachlorkohlenstoff (S. Hilpert und L. Wolf)[3]).

Zur Identifizierung einzelner aromatischer Kohlenwasserstoffe leisten auch die Sulfamide oft gute Dienste. Zu ihrer Herstellung führt man zunächst in die Sulfosäure (siehe S. 30 u. 32) über, stellt aus dieser durch Bariumcarbonat das Barytsalz dar und führt dieses durch Natriumsulfat in das Natriumsalz über. Erhitzt man letzteres unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser mit Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler, so entsteht das Sulfochlorid, das man durch Einwir-

[1]) E. Lippmann u. J. Pollak, Monatsh. f. Chem. 23, 670; Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 657.

[2]) H. Haakh, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 4594.

[3]) S. Hilpert u. L. Wolf, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 46 (1913) 2215.

kung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in das Sulfamid verwandelt, z. B.:

$$C_6H_6 \rightarrow \underset{\text{Sulfosäure}}{C_6H_5SO_3H} \rightarrow \underset{\text{Sulfochlorid}}{C_6H_5SO_3Cl} \rightarrow \underset{\text{Sulfamid.}}{C_6H_5SO_3NH_2.}$$

Aus den Sulfamiden kann man durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wieder die Kohlenwasserstoffe gewinnen. Auch Trennungen sind bei diesem Verfahren möglich, sei es durch fraktionierte Kristallisation der Barytsalze der Sulfosäuren oder der Sulfamide.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Benzol und Homologe).

Flüssigkeiten oder feste, hauptsächlich im Steinkohlenteer vorkommende Körper. Unlöslich in Wasser, löslich in Kohlenwasserstoffen, Weingeist u. dgl. Sie lösen sich ferner in konzentrierter eventuell in rauchender Schwefelsäure (Sulfurieren) zu wasserlöslichen, durch Bariumsalze nicht fällbaren Sulfosäuren. Aus diesen kann man die Kohlenwasserstoffe wieder regenerieren, wenn man die Salze der Sulfosäuren mit reichlich Phosphorsäure (60° Bé) vermischt und mit überhitztem Dampf behandelt. Man kann statt Phosphorsäure auch soviel eines Gemisches von 3 Volumen Schwefelsäure und 1 Volum Wasser nehmen, daß mit dem Salz bei der Reaktionstemperatur ein flüssiges Gemisch entsteht. Bei trockenen freien Sulfosäuren ist Säure überflüssig [1]).

a) Allgemeiner Nachweis des Benzols und seiner Homologen.

Man nitriert zunächst, indem man mit starker Salpetersäure oder Nitriergemisch (etwa 15 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 10 Teile Salpetersäure 1,40) schüttelt (bei größeren Mengen zunächst unter Kühlung, zuletzt unter leichtem Erwärmen). Nach Verdünnen mit Wasser kann man die Nitroverbindung durch Ausäthern oder durch Destillation mit Wasserdampf isolieren und eventuell nach weiterer üblicher Reinigung mit Destillation oder Kristallisation durch Bestimmung des Schmelzpunkts oder Siedepunkts die Identität feststellen.

Kommt es nur darauf an, überhaupt die Gegenwart eines Benzolkohlenwasserstoffs nachzuweisen, so reduziert man den Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure [2]), äthert das Amin aus der mit reichlich

---

[1]) Näheres siehe W. Kelbe, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 92.

[2]) Reaktionsfolge: $C_nH_{2n-6} \rightarrow \underset{\text{Nitrokörper}}{C_nH_{2n-5}NO_2} \rightarrow \underset{\text{Amin.}}{C_nH_{2n-5}NH_2.}$

Alkali versetzten Lösung aus und weist es durch folgende Reaktionen nach[1]:

1. Zusatz von Chlorkalk oder Erwärmen mit Kaliumbichromat und Salzsäure führt zu gefärbten Produkten.

2. Erwärmen mit Chloroform und Kalilauge läßt übelriechendes Isonitril auftreten (vgl. S. 458).

3. Man diazotiert durch Natriumnitrit bei Gegenwart von Säure, macht dann alkalisch und fügt Acetaldehyd oder die alkalische Lösung eines Phenols, z. B. β-Naphthol, hinzu. Es treten intensive Färbungen auf.

b) Nachweis einzelner Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten.

Es können hierzu die Säuren dienen, die daraus durch Oxydation (mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch) entstehen. Als Regel gilt dabei, daß die Seitengruppen zu COOH abgebaut werden, Toluol $C_6H_5CH_3$ z. B. liefert also Benzoesäure C_6H_5COOH.

c) Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe von einander.

Die Trennung hat im allgemeinen mit Hilfe der fraktionierten Destillation zu erfolgen. Besonders geeignet hierfür ist die innere Erwärmung der Flüssigkeit durch elektrisch geheizten Draht (R. Meyer)[2].

d) Nachweis neben anderen Kohlenwasserstoffen.

Zum Nachweis neben Paraffinen kann, wenn andere Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen sind, als Vorreaktion eine der Farbenreaktionen gewählt werden, z. B. die mit Formaldehydschwefelsäure (siehe oben). Die Trennung erfolgt, wenn physikalische Hilfsmittel (fraktionierte Destillation, Ausfrieren) versagen, indem man nitriert oder sulfuriert (siehe S. 32) und so die Benzolkohlenwasserstoffe als Nitroverbindungen oder Sulfosäuren von den in den verwendeten Reagentien unlöslichen Paraffinen abtrennt.

Zum Nachweis neben Olefinen kann man ebenfalls die Nitrierung oder Sulfurierung verwenden. Die Olefine bilden mit Salpetersäure keine Nitroverbindung, sondern werden oxydiert. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden die Olefine Aetherschwefelsäuren, deren Bariumsalze in Wasser leicht löslich sind. Sie werden aber

[1]) Andere Reaktionen siehe unter „Aromatische Amine".

[2]) R. Meyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 1625.

Uebersicht über die wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Benzol	C_6H_6	$+5,4^0$	$+80,4^0$	0,8799 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Toluol	$C_6H_5 . CH_3$	$-93,2^0$	$110,7^0$	0,8812 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
o-Xylol		$-28-28,5^0$	$141,9^0$	0,8903 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
m-Xylol	$C_6H_4 . (CH_3)_2$	$-53-54^0$	$138,9^0$	0,8779 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
p-Xylol		$+15^0$	138^0	0,8662 $\left(\frac{14,4^0}{4^0}\right)$
Aethylbenzol	$C_6H_5 . C_2H_5$	$-93,2^0$	136^0	0,8809 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
Hemellithol		—	$175-175,5^0$	
Pseudocumol	$C_6H_3(CH_3)_3$	—	$169,8^0$	0,8805 $\left(\frac{14,1^0}{4^0}\right)$
Mesitylen		$-57,5$	164^0	0,8697 $\left(\frac{14,4^0}{4^0}\right)$
Cumol	$C_6H_5 . CH . (CH_3)_2$	—	$152,5-153^0$(id.)	0,8753 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
n-Propylbenzol	$C_6H_5 . C_3H_7$	—	157^0	0,8753 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$
Prehnitol		-4^0	$202-204^0$	
β-Isodurol	$C_6H_2(CH_3)_4$	—	$195-197^0$	0,8961 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$
Durol		$79-80^0$	$189-191^0$	0,8380 $\left(\frac{81,3^0}{4^0}\right)$
m-Cymol	$CH_3 . C_6H_4 . CH . (CH_3)_2$	—	$175-176^0$	0,862 (20^0)
p-Cymol		$-73,5^0$	$175-176^0$	0,8602 (20^0)

im Gegensatz zu den aromatischen Sulfosäuren durch Alkalien leicht verseift. Kocht man demgemäß die bei der Sulfurierung erhaltene, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit überschüssigem Baryt, so wird man im Filtrat nur die Bariumverbindungen der aromatischen Sulfosäuren haben. Ueber deren Zersetzung siehe S. 32.

Weiter kommt noch die Anwendung von Merkurisulfat oder Merkuriacetat (siehe S. 18) in Betracht, mit denen die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht oder nur langsam reagieren. Benzol z. B. wird selbst bei Wasserbadtemperatur von Merkuriacetat sehr wenig angegriffen.

Für den Nachweis neben Terpenen gilt im allgemeinen dasselbe wie für den neben Olefinen. In Betracht kommt weiter die Beseitigung der Terpene durch gelinde Oxydationsmittel, zu denen

auch Merkuriacetat gehört. Doch wird dieses in der Praxis nicht immer zu verwenden sein; die Terpene beginnen zwar sehr rasch damit zu reagieren; die Beendigung der Reaktion kann aber mehrere Tage in Anspruch nehmen.

Nachweis neben den Naphthenen siehe S. 15.

Benzol C_6H_6 = (Strukturformel: Sechsring aus CH, HC, HC, CH, CH, CH). Im Steinkohlenteer und in mehreren Erdölen. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0°. Smp. + 5,4°. Sdp. + 80,4. Spez. Gew. 0,8799 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$; 0,87868 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. $n_\alpha^{20} = 1{,}4967$. Brennt mit rußender Flamme.

Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist, Aether, Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff.

Starke Salpetersäure führt in Nitrobenzol über, Markownikows Nitriergemisch (2 Volumen Schwefelsäure + 1 Volum rauchende Salpetersäure) in Dinitrobenzol.

Reaktionen: 1. Mit Formaldehydschwefelsäure sofort rotbraune Färbung und Niederschlag.

2. Mit ammoniakalischer Nickelcyanürlösung fällt nach wenigen Minuten ein violettstichiges weißes kristallinisches Pulver $NiC_2N_2 . NH_3 . C_6H_6$, das in der Wärme, aber nicht im Vakuum über Schwefelsäure das Benzol abgibt[1]) (K. A. Hofmann und F. Höchtlen)[2]).

3. Reines Benzol gibt mit Antimonpentachlorid in CCl_4 gelbe bis gelbrote Farbentöne; in konzentrierten Lösungen erfolgt nach einiger Zeit Abscheidung eines hellen Niederschlags. Thiophenhaltiges Benzol gibt mit demselben Reagens über Gelb sofort schmutziges Grün und dann dunkelgefärbten Niederschlag (Hilpert und Wolf)[3]).

Pikrat $C_{12}H_9N_3O_7 = C_6H_6 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. Entsteht in der Siedehitze aus den Komponenten und fällt beim Erkalten aus. Hellgelbe rhombische Kristalle. Smp. 84,3°. Leicht zersetzlich, so schon durch Wasser und allmählich spontan; im Vakuum schon in wenigen Minuten.

---

[1]) Mit demselben Reagens geben noch Niederschläge: Anilin, Phenol, Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furfuran.

[2]) K. A. Hofmann u. F. Höchtlen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **36** (1903) 1149.

[3]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

Sulfamid $C_6H_7NO_2S = C_6H_5 . SO_2NH_2$. Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Weingeist). Smp. 156⁰. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich.

Rasche Unterscheidung von Benzin und Benzol: Man schüttelt mit Pikrinsäure, das nur von Benzol und zwar mit gelber Farbe gelöst wird (Gawalowski)[1].

Nachweis von Benzol neben anderen Körpern.

1. Allgemein: Durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin (siehe S. 32). Zum Nachweis kann häufig auch die ständige Verunreinigung des Benzols, das Thiophen, herangezogen werden (siehe dieses).

2. In Weingeist: a) Werden 100 ccm der Flüssigkeit mit Wasser bis auf einen Gehalt von 25 Gewichtsprozent Weingeist verdünnt und dann destilliert, so geht (bei ursprünglichem Benzolgehalt von etwa 1 %) das Benzol in die ersten 10 ccm des Destillats und kann, nachdem man mit Wasser verdünnt hat, im Meßzylinder oder in einer Bürette gemessen werden (Holde und Winterfeld)[2].

b) Man verdünnt mit Wasser, schüttelt das Benzol mit Schwefelkohlenstoff aus und weist es durch Nitrieren usw. nach (Halphen)[3].

3. In Petroleum: a) Man schüttelt 30 g Petroleum mit 200 ccm ammoniakalischer Nickelcyanürlösung eine Stunde lang, worauf die Verbindung mit Benzol (siehe oben) ausfällt.

b) Durch Behandeln mit starker Salpetersäure und Nachweis des in Lösung gegangenen Nitrobenzols (siehe S. 32).

4. In Benzin: Unter anderem mit Formaldehydschwefelsäure (siehe oben) (Linke)[4].

5. Neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen: Durch das Nickelcyanürreagens (siehe oben), da dieses nur mit Benzol, nicht aber mit den anderen reagiert (K. A. Hofmann und H. Arnoldi)[5].

Toluol (Methylbenzol) $C_7H_8 = C_6H_5CH_3$. Im Steinkohlenteer. Flüssigkeit, die erst bei $-94{,}5^0$ erstarrt (Unterschied von Benzol). Sdp. 110,7⁰. Spez. Gew. 0,88448 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$, 0,8723 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

---

[1]) Gawalowski, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 666.

[2]) Holde u. Winterfeld, Chem.-Ztg. **32** (1908) 313.

[3]) Halphen, Journ. Pharm. Chim. [6] **11** (1900) 373.

[4]) Linke, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **11** (1901) 262.

[5]) K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 339.

Gibt zum Unterschied von Benzol keine Verbindung mit Pikrinsäure oder ammoniakalischem Nickelcyanür.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung führt zu Benzoesäure. Trägt man Toluol in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht hauptsächlich 2,4-Dinitrotoluol: Monokline Nadeln. Smp. 70°. Kann zum Nachweis des Toluols benutzt werden.

Mit Formaldehydschwefelsäure sofort rotbraune Färbung und Niederschlag; mit Antimonpentachlorid in CCl_4 Rotfärbung (Hilpert und Wolf)[1].

o-Toluolsulfamid $C_7H_9NO_2S = C_6H_4<\begin{matrix} CH_3 & (1) \\ SO_2NH_2 & (2) \end{matrix}$. Blättchen. Smp. 153—154°. Gibt mit Permanganat in neutraler Lösung oxydiert Saccharin.

Nachweis von Toluol in Benzol (Raikow und Urkewitsch)[2].

Man nitriert wie gewöhnlich (vgl. S. 32) und erwärmt zuletzt ½ Stunde im Wasserbad bei 60°. Das Nitroprodukt wird gut ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die späteren Destillate geben bei Anwesenheit von Nitrotoluol folgende Reaktion: Bringt man davon in ein Reagenzglas, das 1 ccm Gasolin und 0,5 g gepulvertes Aetznatron enthält, so färbt sich, wenn man nicht rührt, die Oberfläche des letzteren hellbraun (eisenrostfarbig); die Färbung wird allmählich stärker.

Trennung von Benzol und Toluol (A. Golodetz)[3].

Man destilliert nach Zusatz von Methylalkohol. Benzol bildet mit Methylalkohol ein bei 58,35° konstant siedendes Gemisch mit 60,45 % Benzol. In der letzten Fraktion ist reines Toluol.

Xylole (Dimethylbenzole) $C_8H_{10} = C_6H_4 . (CH_3)_2$. Die drei Xylole geben mit Antimonpentachlorid in CCl_4 Rotfärbung (Hilpert und Wolf).

1. o-Xylol. Flüssig. Smp. — 28 bis — 28,5°. Sdp. 141,9°. Spez. Gew. 0,8818 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Gibt mit verdünnter Salpetersäure o-Toluylsäure (Smp. 104°), mit heißem Kaliumpermanganat Phthalsäure (siehe

[1]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

[2]) Raikow u. Urkewitsch, Chem.-Ztg. **30** (1906) 295.

[3]) A. Golodetz, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **43**, 1041, nach Chem. Zentralbl. **1912** I, 68.

diese); verbrennt vollständig, wenn man mit Chromsäuregemisch erwärmt (Unterschied von den Isomeren) und scheidet mit Nitriergemisch kein festes Nitroderivat ab (weiterer Unterschied von den Isomeren).

2. m-Xylol. Flüssig. Smp. — 53 bis — 54°. E. — 53,6°. Sdp. 138,9°. Spez. Gew. 0,8691 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Gibt mit verdünnter Salpetersäure keine Säure (wird nicht verändert), mit Chromsäure dagegen Isophthalsäure (siehe S. 333). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2,4,6-Trinitroxylol: Nadeln. Smp. 182°, sehr schwer in kaltem Weingeist löslich.

Mit Formaldehydschwefelsäure braunviolett.

3. p-Xylol. Bei niederer Temperatur monokline Prismen. Smp. + 15°. Sdp. 138°. Spez. Gew. 0,8661 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Behandlung mit verdünnter Salpetersäure führt zu p-Toluylsäure (Smp. 180°), mit Chromsäuregemisch zu Terephthalsäure (siehe S. 333). Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure führt zu 2,3,6-Trinitroxylol $C_8H_7(NO_2)_3$. Monokline Nadeln. Smp. 139—140°.

Zum Nachweis von m- und p-Xylol neben o-Xylol (z. B. im technischen Xylol) erhitzt man mit Chromsäuregemisch. Ueber die Trennung der dabei entstehenden Iso- und Terephthalsäure siehe S. 334. Zur Abtrennung von m-Xylol kocht man mit einem Gemisch von 60 ccm Wasser und 40 ccm Salpetersäure 1,4 spez. Gew., wobei m-Xylol unangegriffen bleibt[1]); beim Schütteln mit Schwefelsäure bleibt p-Xylol unangegriffen, während die beiden anderen Sulfosäuren geben[2]).

p-Cymol (p-Methylisopropylbenzol) $C_{10}H_{14} = CH_3 . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$. In zahlreichen ätherischen Oelen. Flüssig. Smp. — 73,5°. Sdp. 175—176°. Spez. Gew. 0,8602 (20°). Zur Identifizierung führt man in p-Oxyisopropylbenzoesäure $COOH . C_6H_4 . C(OH) . (CH_3)_2$ über: 2 g Cymol erwärmt man auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 330 g Wasser. Das dabei entstandene Kaliumsalz zieht man aus dem Abdampfrückstand

---

[1]) Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß keine roten Dämpfe mehr aufsteigen (Lewinstein, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **17** [1884].446).

[2]) Nach Crafts, Zeitschr. f. anal. Chemie **32** (1893) 243, ist es unrichtig, daß p-Xylol in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich ist, es löst sich nur schwerer als die Isomeren. Derselbe Autor gibt ebenda eine Trennungsmethode an, die darauf beruht, daß die verschiedenen Sulfosäuren sich bei verschiedenen Temperaturen zersetzen.

des Filtrats mit Weingeist aus, zerlegt es mit verdünnter Schwefelsäure und kristallisiert die Säure aus Weingeist um. Smp. 155—156°. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Ohne Färbung mit Eisenchlorid.

Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette.

Styrol (Phenyläthylen) $C_8H_8 = C_6H_5 . CH : CH_2$. Aus Storax.

Stark lichtbrechende Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. Sdp. 145,5 bis 146°. Spez. Gew. 0,9329 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$, 0,9234 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. $n_{D15} = 1,5457$. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist und Aether. Polymerisiert langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen zu glasigem Metastyrol. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch gibt Benzoesäure. Reduktion führt zu Aethylbenzol, Anlagerung von Brom zum Dibromstyrol $C_6H_5CHBr . CH_2Br$. Smp. 74,5—75°.

Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen.

Naphthalin $C_{10}H_8$ = [Strukturformel: H / C CH / HC C CH / HC C CH / C CH / H]. Im Braun- und Steinkohlenteer. Blättchen oder monokline Tafeln, die stark riechen und sich an der Luft und mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Smp. 80°. Sdp. 218°. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Aether löslich; ferner in 18,8 Teilen absolutem Alkohol von 15°, sehr leicht in siedendem, in 12,3 Teilen Methylalkohol (19,5°) und 3,1 Teilen Toluol (16,5°). Aetherische Pikrinsäurelösung fällt aus ätherischer Naphthalinlösung ein gelbes Pikrat. $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Monokline Kristalle. Smp. 149°. Löslich in Weingeist, Aether, Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser allmählich zersetzt.

Reaktionen: 1. Eine Lösung von Naphthalin in Cloroform, die man mit trockenem Aluminiumchlorid erwärmt, färbt sich im Augenblick der HCl-Entwicklung grünblau (H. Schwarz)[1]).

2. Kocht man Naphthalin einige Minuten mit konzentrierter Schwefelsäure und gelbem Quecksilberoxyd und erhitzt dann mit Resorzin, so gibt das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt nach Uebersättigung mit Natronlauge grüne Fluoreszenz (Bildung von Fluoreszein

[1]) H. Schwarz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **14** (1881) 1532.

aus der durch die Oxydation entstandenen Phthalsäure und Resorzin (Schoorl)[1]).

3. Formaldehyd-Schwefelsäure: In der Kälte blau, bei schwachem Erhitzen intensiver, schließlich dunkelviolett bis blauschwarz.

4. Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure: Intensiv grün.

5. Mit Benzaldehyd und Schwefelsäure Rotfärbung, rascher bei leichtem Erwärmen auf dem Dampfbad[2]).

6. Benzalchlorid-Schwefelsäure: Fuchsinrot.

7. Ein weiterer hier nur anzudeutender Weg zum Nachweis des Naphthalins liegt darin, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Dampfbade erwärmt, die entstandenen Sulfosäuren der Kalischmelze unterwirft und die dabei gebildeten Naphthole (siehe S. 253 ff.) nachweist.

8. Tränkt man mit einer Lösung von Naphthalin und Chloranil in Benzol ein Filtrierpapier und erwärmt dieses auf dem Dampfbad, so färbt es sich braunrot und entfärbt sich beim Erkalten (Haakh)[3]).

9. Verdünnte Naphthalinlösung in CCl_4 wird mit Antimonpentachlorid in CCl_4 zunächst gelbbraun; nach wenigen Sekunden fällt ein dunkellila gefärbter Niederschlag, der sich in wenig Chloroform mit gleicher Farbe löst und bei stärkerer Verdünnung unter plötzlichem Umschlag entfärbt wird (Hilpert und Wolf)[4]).

Ueberführung in α-Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$. Man trägt das gepulverte Naphthalin in kalte Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ein, saugt nach mehreren Tagen ab, wäscht mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf. Smp. 61° (nach Umkristallisieren aus Weingeist).

Mikrochemie: 1. Die Lösung des Naphthalins in Nitrobenzol gibt mit α-Dinitrophenanthrenchinon gelbe, mit Chrysamminsäure rote rhombische Kristalle (Behrens)[5]).

2. Fällung als Pikrat (siehe oben).

Anthrazen $C_{14}H_{10}$ = [Strukturformel mit CH oben und CH unten]. Im Steinkohlenteer. Blätt-

[1]) Schoorl, Pharm. Weekbl. **1904**, 865 nach Mercks Reagentienverzeichnis (3. Aufl. 1913) S. 325.

[2]) Die Reaktion tritt nicht ein, wenn Naphthalin vorher allein mit Schwefelsäure erwärmt war.

[3]) Haakh, l. c. S. 31 Anm. 2.

[4]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

[5]) Behrens, Chem.-Ztg. Rep. 25 (1901) 114.

chen oder monokline Tafeln. Fluoresziert (wenn rein) violett. Smp. 216,5°. Sdp. 351°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 120 Teilen siedendem absolutem Alkohol (beträchtlich weniger in kaltem), in 55,5 Teilen Methylalkohol (19,5°), in 84,6 Teilen Aether, 59 Teilen Chloroform und etwa ebensoviel Benzol (15°).

Das Pikrat $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ stellt man dar, indem man Anthrazen in eine bei 30—40° gesättigte weingeistige Pikrinsäurelösung bringt. Rubinrote glänzende Nadeln. Smp. 138°. Zerfällt in verdünnt-weingeistiger Lösung wieder in seine Bestandteile.

Charakteristisch ist weiter das Dinitroanthrachinonanthrazen $C_{14}H_{10} \cdot C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Entsteht durch Auflösen von (0,9 Teilen) Anthrazen und (1 Teil) Dinitroanthrachinon in 10 Teilen kochendem Toluol. Violette rhombische Blättchen.

Formaldehyd-Schwefelsäure: Schmutziggrün bis schwarz.

Benzalchlorid-Schwefelsäure: Malachitgrün.

Antimonpentachlorid in CCl_4: Intensiv grüngefärbter Niederschlag (Hilpert und Wolf).

Zum Nachweis kann weiter die Ueberführung in Alizarin $C_{14}H_8O_4$ (Liebermann, Chojnacki)[1]) dienen. Man oxydiert zunächst zu Anthrachinon, indem man in die kochende Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffs Chromsäure (15 g CrO_3, 10 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser) einträgt. Nach 4stündigem Kochen und 12stündigem Stehenlassen verdünnt man mit Wasser. Das nach weiteren 3 Stunden abfiltrierte Anthrachinon[2]) wäscht man der Reihe nach mit reinem, schwach alkalischem heißem, und reinem heißem Wasser und trocknet bei 100°. Das Anthrachinon erwärmt man mit der 4—5fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 160°, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Bariumcarbonat. Den aus dem Filtrat durch Eindampfen erhaltenen trockenen Rückstand (Ba-Salz der Anthrachinondisulfosäure) schmilzt man mit Aetzkali und Kaliumchlorat. Bei Gegenwart von Alizarin ergibt Extraktion mit Wasser eine violettblaue Lösung, aus der das Alizarin mit Schwefelsäure gefällt werden kann.

Mikrochemie. Die Lösung von Anthrazen und α-Dinitrophenanthrenchinon in warmem Nitrobenzol scheidet beim Erkalten oder weiterem Konzentrieren graublaue rhombische Kristalle aus, mit Chrys-

---

[1]) Liebermann u. Chojnacki, Ann. Chem. **162** (1872) 326.

[2]) Man kann sich auch mit der Isolierung des Anthrachinons selbst begnügen. Smp. (nach Umkristallisieren aus Eisessig) 285—286°. Reaktionen siehe bei Anthrachinon.

amminsäure nach demselben Verfahren lange flache pleochroitische (grün-gelb) Nadeln (Behrens)[1].

Nachweis von Anthrazen neben Phenanthren: Durch die Reaktion mit Antimonpentachlorid (siehe oben) (Hilpert und Wolf)[2].

Trennung des Anthrazens von Naphthalin und Phenanthren: Man zieht mit Weingeist aus, der das Anthrazen ungelöst zurückläßt; siehe auch S. 43.

Phenanthren $C_{14}H_{10}$ = (Strukturformel)

Im Steinkohlenteer. Monokline Blättchen oder Tafeln. Smp. 99—100°. Sdp. 340° (i. D.). Löslich in 50 Teilen Weingeist (13—14°), leichter in siedendem; in 3 Teilen Toluol (16,5°), sehr leicht in siedendem; auch in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Pikrat $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Nadeln. Smp. 143°. Schwer löslich in pikrinsäurehaltigem Weingeist.

Nachweis über Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$. Man fügt zu einer Lösung von 1 Teil Phenanthren in 5 Teilen Eisessig eine Lösung von 2,2 Teilen Chromsäure in 5 Teilen Eisessig und erhitzt kurze Zeit am Rückflußkühler. Das nach Vertreiben des größten Teils der Essigsäure durch Wasserzusatz ausgeschiedene Chinon wäscht man mit Soda, bringt es mit einer Lösung von Natriumbisulfit wieder in Lösung, fällt mit Salzsäure und kristallisiert eventuell aus Weingeist, Benzol oder Eisessig um (Graebe).

Phenanthrenchinon: Orangefarbene Nadeln. Smp. 205—206°. Nachweis des Phenanthrenchinons. 1. Zu einer Lösung von 0,5 g des Chinons in 100 ccm Eisessig und 1 ccm rohem thiotolenhaltigem Toluol[3]) tröpfelt man schüttelnd und abkühlend 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Gießt man nach einigen Minuten von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt mit Aether, so färbt sich dieser rotviolett (durch den Farbstoff $C_{19}H_{12}OS$) (Laubenheimer, V. Meyer)[4]. 2. Phenanthrenchinon gibt mit Antimonpentachlorid in CCl_4 eine tief-

---

[1]) Behrens, Chem.-Ztg. Rep. **25** (1901) 114.

[2]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

[3]) Ob ein Toluol sich zur Ausführung der Reaktion eignet, stellt man mit Phenanthrenchinon durch dieselbe Reaktion fest.

[4]) Laubenheimer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 8 (1875) 224; V. Meyer, ebenda **16** (1883) 1624.

rote Lösung (Hilpert und Wolf)[1]. 3. Versetzt man die Eisessiglösung des Phenanthrenchinons mit einer Lösung von 1,2,4-Triaminobenzol, so tritt tiefrote Färbung ein. Auf Zusatz von verdünnter Natronlauge fällt dann ein rotbrauner Niederschlag, der mit Aether geschüttelt sich in diesem mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löst (Eurhodinreaktion von O. N. Witt)[2]. 4. Phenanthrenchinon gibt die Reaktion von Bamberger (siehe Retenchinon).

Formaldehyd-Schwefelsäure: Blaugrüne Färbung und Ausscheidung eines blauen Körpers.

Mit Mischung von 1 Teil 10%igem Wasserstoffperoxyd und 3 Teilen Schwefelsäure grünblau.

Benzalchlorid-Schwefelsäure: Karminrot.

Antimonpentachlorid in CCl_4: Bräunliche Färbung.

Mikrochemie: 1. Die heiße Lösung von Phenanthren und α-Dinitrophenanthrenchinon in Nitrobenzol scheidet beim Erkalten oder eventuell weiterem Konzentrieren braune Prismen aus (Behrens)[3].

2. Ueberführung in Phenanthrenchinon siehe oben. Behandelt man dieses mit Carbazol wie in 1., so scheiden sich kupferfarbige glänzende rautenförmige oder sechseckige Blätter ab (Behrens)[4].

Trennung des Phenanthrens von Anthrazen und Chrysen: Man extrahiert mit kaltem Benzol oder Essigsäure (Behrens)[4]; das Phenanthren geht in Lösung.

Reten (8-Methyl-5-methäthylphenanthren) $C_{18}H_{18}$. In Nadelholzteer und Erdharzen. Glimmerähnliche Blättchen. Smp. 98,5°. Sdp. 390°. Löslich in etwa 33 Teilen kaltem und 1,5 Teilen siedendem Weingeist. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

Pikrat $C_{18}H_{18} . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Durch Kochen weingeistiger Retenlösung mit überschüssiger Pikrinsäure. Orangegelbe Nadeln. Smp. 123—124°.

Reten kann zum Nachweis noch in Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ übergeführt werden: 1 g Reten in 3,5 ccm Eisessig gelöst wird langsam in die abgekühlte Lösung von 1,9 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig gegossen. Nach 1—2stündigem Erhitzen wird das beim Erkalten ausfallende Chinon mit 80%igem Weingeist gewaschen und damit aufgehört, wenn dieser rein orangegelb abfließt. Flache orangefarbene Nadeln. Smp. 197—197,5°. Leicht löslich in heißem Schwefelkohlenstoff, weniger in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Weingeist. In konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Die durch einen Tropfen weingeistige Kalilauge in der weingeistigen Lösung von Retenchinon entstehende Rotfärbung verschwindet,

---

[1]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

[2]) O. N. Witt, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 445.

[3]) Behrens, Chem.-Ztg. Rep. **25** (1901) 114.

[4]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse (1895), Org. Teil I S. 8 (Verlag von Leopold Voß, Hamburg u. Leipzig).

wenn man Luft einschüttelt, und kehrt durch Erwärmen bei Luftabschluß wieder (Bamberger)[1]). Die Reaktion tritt auch mit anderen o-Diketonen ein.

Formaldehyd-Schwefelsäure: Bei Gegenwart von Chloroform schmutzig-blaugrüne Ausscheidung.

Pyren $C_{16}H_{10}$. Im Steinkohlenteer. Monokline Tafeln. Smp. 148—149°. Sdp. weit über 360°. Löslich in 73 Teilen kaltem und 33 Teilen siedendem absolutem Alkohol. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether.

Pikrat $C_{16}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Smp. 222°. Fällt aus weingeistiger Lösung durch weingeistige Lösung der Pikrinsäure. Gibt mit Ammoniak zersetzt wieder Pyren.

Eine Lösung des Pyrens in Essigsäure gibt mit ein wenig Chromsäure sofort braune Flocken eines aus wi[illegible] verfilzten Nädelchen bestehenden Niederschlags (Behrens)[2]).

Zur Darstellung des Chinons erwärmt man ein mit dem fünffachen Volum Wasser verdünntes Gemisch von 1 g Pyren, 1,5 g Kaliumbichromat und 11 g Schwefelsäure bis zum Eintritt der Reaktion, fällt dann nach einstündigem Kochen mit Wasser, digeriert den Niederschlag 12 Stunden bei 50° mit verdünnter Sodalösung und kristallisiert aus Eisessig um (Bamberger, Philip)[3]). Hellrote Nadeln. Smp. bei 282° (Zersetzung). Mit konzentrierter Schwefelsäure braun. Weingeistige Lösung mit einem Tropfen Natronlauge dunkelrot. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft nicht (Unterschied von Reten).

Benzalchlorid-Schwefelsäure: Smaragdgrün, nach einigem Stehen tiefblau.

Chrysen $C_{18}H_{12}$. Im Steinkohlenteer. Schuppen oder rhombische Oktaeder mit intensiv rotvioletter Fluoreszenz. Smp. 250°. Schwer löslich in kaltem und heißem Weingeist, kaltem Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, besser in heißem Eisessig und ebensolchem Benzol.

Pikrat $C_{18}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der Benzollösung der Komponenten. Rote Nadeln, die durch kochenden Weingeist zerlegt werden, aber bei gleichzeitiger Gegenwart von Pikrinsäure nicht.

Dinitroanthrachinon-Verbindung $C_{18}H_{12} \cdot C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Rote Nädelchen. Smp. 294°. In den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich.

Zur Darstellung des Chrysenchinons (Chrysochinon) $C_{18}H_{10}O_2$ trägt man eine Lösung von 10 g CrO_3 in 100 g Eisessig in ein Gemisch von 5 g Chrysen und 100 g Eisessig ein, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in wenig Schwefelsäure, fällt wieder mit Wasser und kristallisiert aus Benzol. Orangerote Nadeln. Smp. 235°. Die Lösung in Schwefelsäure ist kornblumenblau und wird beim Verdünnen mit Wasser farblos, da das Chinon ausgefällt wird. Das Chrysochinon gibt die Reaktion von Bamberger (siehe Retenchinon).

Formaldehyd-Schwefelsäure: Bei Gegenwart von Chloroform Ausscheidung eines rotviolett gefärbten Körpers.

Benzalchlorid-Schwefelsäure: Hellgelb, dann rasch hellgrün und dunkelolivgrün.

Zur weiteren Identifizierung kann man 1 g fein zerriebenes Chrysen mit

---

[1]) Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **17** (1884) 455; **18** (1885) 865.

[2]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse, Org. Teil I S. 12.

[3]) Bamberger u. Philip, Ann. Chem. **240** (1887) 161.

10 g Eisessig und 0,5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmen. Die schließlich gelbe Masse wird aus Weingeist umkristallisiert = Nitrochrysen $C_8H_{11}NO_2$. Smp. 205°.

Trennung von Pyren: Durch Schwefelkohlenstoff, in dem Chrysen unlöslich.

Inden C_9H_8 = [Strukturformel: H–C, HC, C, CH_2, HC, CH, C, CH CH] . Flüssigkeit. Im Steinkohlenteer. Sdp. 182,2—182,4°. Spez. Gew. 1,0002 $\left(\frac{15}{15}\right)$. $n_D^{18,5} = 1,5773$. Erstarrt, wenn rein, unter 0° zu großen farblosen Kristallen mit dem Smp. −2°.

Pikrat $C_9H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Nadeln. Smp. 98°.

Charakteristisch: Dibromid $C_9H_8Br_2$. Prismen (aus Petrolbenzin). Smp. 31,5 bis 32,5°. Geht durch Wasser in das Oxybromid C_9H_8OHBr, Smp. 130—131°, über.

Indendibromid wird mit konzentrierter Schwefelsäure fuchsinrot (Spilker, Dombrowski)[1]); mit Antimonpentachlorid in CCl_4 fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Indens augenblicklich ein blaustichig dunkelroter Niederschlag (Hilpert und Wolf)[2]).

Trennung von anderen Kohlenwasserstoffen. Man erhitzt in einem geeigneten Destilliergefäß (bei größeren Mengen am besten in eisernem, mit Thermometer und Destillationsstutzen versehenen geschlossenen Rührkessel) mit metallischem Natrium mehrere Stunden auf 140—150° oder bei gleichzeitigem Zusatz von 2% organischen Basen, wie Anilin oder Pyridin, 3 Stunden auf 100—105°. Die nicht an Natrium gebundenen anderen Kohlenwasserstoffe werden im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser zerlegt und das Inden daraus überdestilliert (R. Weißgerber)[3]). Bei Anwendung von Anilin usw. gehen kleine Mengen dieser Basen mit über, die dann durch verdünnte Säuren entfernt werden können.

Acenaphthen $C_{12}H_{10}$. Im Steinkohlenteer. Nadeln. Smp. 103°. Sdp. 277,5° (i. D.). Schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist löslich. Gibt mit Kalium erwärmt mit diesem eine Verbindung, mit Chromsäure oxydiert Acenaphthenchinon und Naphthalsäure. Pikrat $C_{12}H_{10} \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Orangerote Prismen. Smp. 161—162°. Schwer löslich in Weingeist.

Benzalchlorid-Schwefelsäure: Intensiv dunkelblau.

Fluoren, o-Diphenylenmethan $C_{13}H_{10} = CH_2\langle\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. Im Steinkohlenteer. Glänzende, violett fluoreszierende Blättchen. Smp. 112—113°. Sdp. 293—295° (i. D.). Leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, heißem Weingeist, schwer in kaltem.

---

[1]) Spilker u. Dombrowsky, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 572.

[2]) Hilpert u. Wolf, l. c. S. 31 Anm. 3.

[3]) Weißgerber, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 569.

Pikrat $C_{13}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der ätherischen Lösung der Komponenten. Rotbraune Prismen. Smp. 79—80°, die sich, mit Wasser oder Weingeist gekocht, zersetzen.

Gibt mit Kalium eine Verbindung, die zu Trennungen (von sich nicht damit verbindenden Kohlenwasserstoffen) herangezogen werden kann.

Zum Nachweis des Fluorens kann man es in die Dinitroverbindung $C_{13}H_8(NO_2)_2$ überführen. Man trägt Fluoren unter Abkühlung in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig ein, gießt nach 12stündigem Stehen in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und kristallisiert ihn aus siedendem Eisessig. Nadeln. Smp. 199—201°.

Mit Antimonpentachlorid in CCl_4 grün (Hilpert und Wolf).

Der Nachweis des Fluorens neben Phenanthren und Anthrazen beruht darauf, daß die Chinone der letzteren im Gegensatz zum Oxydationsprodukt des ersteren, dem Diphenylenketon, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Man oxydiert mit Chromsäure (siehe S. 42 bei Phenanthren), destilliert den ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasserdampf und kristallisiert das aus dem Destillat Abgeschiedene mit Alkohol. Man erhält so neben nicht oxydierten Kohlenwasserstoffen das Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Gelbe rhombische Tafeln. Smp. 83,5—84°.

Fluoranthen $C_{15}H_{10}$. Im Steinkohlenteer. Nadeln oder monokline Tafeln. Smp. 109—110°. Leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, heißem Weingeist, schwer in kaltem.

Pikrat $C_{15}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rötlichgelbe Nadeln. Smp. 182—183°. Kristallisiert aus heißer Lösung gleicher Gewichtsteile Fluoranthen und Pikrinsäure beim Erkalten.

Fluoranthen läßt sich mit Chromsäure erwärmt zu Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$ oxydieren. Rote Nädelchen. Smp. 188°.

Picen $C_{22}H_{14}$. In Braunkohlenteer und kalifornischem Petroleum. Große farblose Blätter (Smp. 364°) mit blauer Fluoreszenz. (Der reine Körper fluoresziert in Xylol gelöst nicht.) Unlöslich in Weingeist u. dgl., löslich am besten in heißem Cumol. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün.

Zweiter Abschnitt.

Alkohole.

Alkohole sind neutrale Flüssigkeiten oder feste Körper, deren physikalische und chemische Eigenschaften sehr verschieden sind, je nachdem es sich um ein- oder mehrwertige, um primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole handelt.

Das allgemeinste Mittel zum Nachweis eines Alkohols, d. h. Feststellung, daß eine OH-Gruppe vorhanden, ist die Esterifizierung[1]) und daran anschließend der Nachweis oder die Isolierung des entstandenen Esters. Ueber Trennung und Unterscheidung der ebenso reagierenden Phenole siehe diese.

Die für analytische Zwecke wichtigsten Ester sind:

1. Ester der Essigsäure. Zur Darstellung erhitzt man in der Regel die Substanz mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler; die zur Esterifizierung nötige Zeit schwankt je nach der Menge und der Art des Alkohols von 5 Minuten bis mehrere Stunden. Als Temperatur genügt in der Regel 110—120°.

$$\underset{\text{Alkohol}}{X^{2)}\text{–}OH} + \underset{\text{Essigsäure-anhydrid}}{(CH_3CO)_2O} = \underset{\text{Essigsäureester}}{X\text{–}O\,.\,(CH_3CO)} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COOH}$$

Außerdem kann Acetylchlorid für sich allein oder mit Zusätzen wie Pyridin oder Alkalicarbonat verwendet werden.

2. Ester der Benzoesäure. Die Darstellung erfolgt am einfachsten nach Schotten-Baumann[3]), indem man mit 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelt, während man durch Kühlung die Temperatur unter 25° hält.

$$\underset{\text{Alkohol}}{X\text{–}OH} + \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5COCl} + NaOH = \underset{\text{Benzoesäureester.}}{X\,.\,O\,.\,(C_6H_5CO)} + NaCl + H_2O$$

---

[1]) Daß eine OH-Gruppe sich nicht esterifizieren läßt, kommt, wenn auch selten, vor.

[2]) X = Alkyl.

[3]) Schotten-Baumann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 3218.

Häufig kann Benzoesäureanhydrid verwendet werden. Man erhitzt damit, manchmal unter Zusatz von Natriumbenzoat, auf 150° und darüber.

Nimmt man statt Benzoylchlorid das p-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man die Ester der p-Nitrobenzoesäure.

3. Ester der Carbaminsäure, Phenylcarbaminsäure und α-Naphthylcarbaminsäure.

a) Durch Einwirkung äquivalenter Mengen von Harnstoffchlorid und Alkohol in ätherischer Lösung erhält man Ester der Carbaminsäure (Urethane).

$$\underset{\text{Alkohol}}{X{-}OH} + \underset{\text{Harnstoffchlorid}}{NH_2COCl} = \underset{\text{Carbaminsäureester.}}{XO(NH_2 . CO)} + HCl$$

b) Analog entstehen die Ester der Phenylcarbaminsäure (Phenylurethane), wenn man äquivalente Mengen Alkohol und Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur oder besser durch Erhitzen zum Sieden aufeinander reagieren läßt.

$$\underset{\text{Alkohol}}{X{-}OH} + \underset{\text{Phenylisocyanat}}{C_6H_5 . N . CO} = \underset{\text{Phenylcarbaminsäureester.}}{XO . (C_6H_5 . NH . CO)}$$

Bei Gegenwart von Wasser entsteht Diphenylharnstoff[1]), was manchmal zu Täuschungen führt.

$$\underset{\text{Phenylisocyanat}}{2\,C_6H_5NCO} + H_2O = \underset{\text{Diphenylharnstoff.}}{CO(NH . C_6H_5)_2} + CO_2$$

c) Ersatz des Phenylisocyanats durch die α-Naphthylverbindung führt zu Estern der α-Naphthylcarbaminsäure[2]).

4. Estersäuren zweibasischer Säuren, wie Phthalsäure (Bernsteinsäure, Kampfersäure). Man erhitzt mit einem Ueberschuß des Anhydrids, z. B. Phthalsäureanhydrid. Es bilden sich Phthalestersäuren, die, weil noch eine freie Carboxylgruppe besitzend, an Alkali gebunden werden können.

$$\underset{\text{Alkohol}}{X . OH} + \underset{\text{Phthalsäureanhydrid}}{C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}O} = \underset{\text{Phthalestersäure}}{C_6H_4{<}{}^{COOH}_{COO . X}}$$

---

[1]) Diphenylharnstoff $CO(NH . C_6H_5)_2$. Prismen. Smp. 235°. Nicht leicht löslich in Weingeist und Essigäther.

[2]) Man erwärmt die Komponenten im offenen, eventuell mit kurzem Steigrohr versehenen Reagenzglas unter völligem Ausschluß von Wasser. Nach kurzem Stehen, spätestens nach einem Tag, fällt das Urethan aus. Man kristallisiert aus Ligroin um (Neuberg u. Kansky, Biochem. Zeitschr. **20** [1909] 445).

Man gießt in Wasser, macht alkalisch und schüttelt mit Aether aus, der das Salz der Phthalestersäure nicht aufnimmt. Durch Verseifen kann man dann den ursprünglichen Alkohol wieder gewinnen.

Die Feststellung der Tatsache, ob nach diesen Methoden Esterifizierung eingetreten ist, wird sich vielfach schon auf physikalischem Wege ermöglichen lassen. Die Ester der Carbaminsäure und der substituierten Carbaminsäuren kristallisieren leicht, die Ester der Benzoesäure sind meist schwerlöslich oder am Geruch zu erkennen, ebenso die der Essigsäure. Chemisch wird man nach Beseitigung der überschüssigen Säurederivate und Säuren nach der Verseifung feststellen können, ob die zur Esterifizierung herangezogene Säure vorhanden ist (vgl. Abschnitt „Ester"), oder man wird schon durch Bestimmung der Verseifungszahl feststellen können, ob eine Esterifizierung eingetreten war [1]).

5. In manchen Fällen wird es auch möglich sein, Ester der Alkohole mit Aldehyd- oder Ketonsäuren, z. B. Brenztraubensäure, darzustellen und diese dann durch Kondensationsprodukte (siehe die Abschnitte „Aldehyde" und „Ketone") zu identifizieren.

6. Eine ebenso allgemeine Reaktion beruht auf der von Barbier, Grignard und Tissier [2]) entdeckten, von Zerewitinoff [3]) näher ausgearbeiteten Einwirkung hydroxylhaltiger Stoffe auf magnesiumorganische Verbindungen R. MgX.

$$R.MgX + R_1OH = RH + R_1OMgX.$$

Nimmt man Magnesium-Jodmethyl, so wird Methan frei, dessen Auftreten somit die Gegenwart einer OH-Gruppe (auch phenolischen) anzeigt, solange Wasser und andere reagierende Gruppen, wie NH_2, SH u. dgl., ausgeschlossen sind.

Farbenreaktionen der Alkohole.

1. Erhitzt man Alkohole mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure, so treten rote Färbungen auf, dunkelhimbeerrot bei den leicht löslichen, hellrosa bei den schwer löslichen. Als Reagens verwendet man eine unter Kühlung bereitete Mischung von 1 Teil einer 0,7 %igen Natriumnitritlösung und 4 Teilen einer Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 150 g Wasser und 50 g 5fachnormaler Salzsäure. Zu

---

[1]) Zur Identifizierung eines bestimmten Alkohols hat man ein ganz allgemeines Mittel darin, daß man einen Ester darstellt und die Verseifungszahl des Esters ermittelt.

[2]) Compt. rend. **130** (1900) 322; **132** (1901) 336, 558.

[3]) Zerewitinoff, Zeitschr. f. anal. Chem. **47** (1908) 177; **48** (1909) 59.

dem Reagens setzt man den Alkohol, macht dann mit Natronlauge alkalisch und erhitzt einige Minuten (Anilin reagiert ähnlich, doch läßt sich der Farbstoff im Gegensatz zu den Alkoholen ausäthern). In manchen Fällen, z. B. Glyzerin, tritt die Reaktion auch ohne Erwärmen ein (Rosenthaler)[1].

2. Alkohole geben bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit aromatischen Aldehyden Farbenreaktionen (vgl. S. 74)[2]; Furfurol z. B. mit höheren (von Propylalkohol ab) blaue oder violette Färbungen; besser ist Vanillin (1%ige weingeistige Lösung), das auch mit Methylalkohol (dunkelgrünlich im auffallenden Licht, rötlich im durchfallenden) und schwächer mit Aethylalkohol (hellgrün, erst nach 24 Stunden dunkelgrün) reagiert. Salicylaldehyd (Komarowsky)[3] ist spezifisches Reagens für höhere Alkohole (von Propylalkohol einschließlich aufwärts).

3. Erwärmt man die Lösung von m-Dinitrobenzol in einem Alkohol und setzt Alkali hinzu, so tritt eine blaue, rasch vorübergehende Färbung auf.

a) Trennung der Alkohole von anderen Verbindungen.

Die Trennung der Alkohole von nicht neutralen Körpern wird in der Regel wohl nicht auf Schwierigkeiten stoßen, da man, wenn jene neutralisiert sind, die Alkohole durch Destillation oder Extraktion wird in vielen Fällen abtrennen können. Hierher gehört auch die Trennung der Alkohole von den Phenolen, die in der überwiegenden Anzahl der Fälle (Ausnahme Phlorogluzin) so vorgenommen werden kann, daß man aus der stark alkalisch gemachten Lösung die Alkohole ausäthert.

Zur Trennung der Alkohole von neutralen Körpern wird man häufig die Veresterung heranziehen können, so in der Trennung der Alkohole von höheren Kohlenwasserstoffen (siehe S. 14).

Auch andere Verbindungen der Alkohole lassen sich gelegentlich heranziehen, so die bei der Einwirkung von Magnesium-Jodmethyl entstehenden (siehe oben). Versetzt man die ätherische Lösung eines Alkohole enthaltenden Gemisches mit dieser Substanz, so wird das Reaktionsprodukt entweder ausfallen oder gelöst bleiben. Im ersten Fall saugt man ab, wäscht mit Aether und kann dann durch Ein-

---

[1]) Rosenthaler, Chem.-Ztg. 36 (1912) 830.

[2]) Nach v. Fellenberg (vgl. Chem.-Ztg. 34 [1910] 791) handelt es sich dabei um eine Reaktion ungesättigter Körper (vgl. S. 17), da die Alkohole unter diesen Umständen Olefine bilden.

[3]) Komarowsky, Chem.-Ztg. 27 [1903) 808.

wirkung von Wasser auf die Verbindung die Alkohole regenerieren. Im zweiten Fall destilliert man im Vakuum den Aether und die indifferenten Körper ab und läßt Wasser auf den Rückstand einwirken (Tschugajeff)[1].

Von anderen Verbindungen der Alkohole werden gelegentlich die der primären mit entwässertem Chlorcalcium herangezogen (siehe S. 56).

b) Trennung der Alkohole voneinander.

Die Trennung wird in den meisten Fällen schon durch physikalische Methoden möglich sein. Bieten diese bei den Alkoholen Schwierigkeiten, so wird man versuchen, zu esterifizieren und die Ester zu trennen. Chemische Methoden kommen dann besonders in Betracht, wenn die Alkohole verschiedenen Gruppen (primär, sekundär oder tertiär) angehören[2]. Siehe dazu das folgende.

Nachweis primärer Alkohole Alkyl . CH_2OH.

1. Primäre Alkohole lassen sich zu Aldehyden und weiter zu Säuren (mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome) oxydieren. Bei geeigneter Ausführung der Reaktion entstehen zunächst nur Aldehyde, die dann durch eine große Zahl von Reaktionen nachgewiesen werden können:

$$\underset{\text{Alkohol}}{X.CH_2OH} + O = \underset{\text{Aldehyd.}}{X.CHO} + H_2O$$

Analytisch brauchbar sind die von G. Denigès[3]) angegebenen Verfahren mit Brom, Kaliumpermanganat und Bleiperoxyd.

a) 0,1 g Alkohol, eventuell in 1 ccm Wasser gelöst, erwärmt man im Reagenzglas mit 10 ccm 0,3—0,6%igem Bromwasser im siedenden Wasserbade, bei einwertigen Alkoholen im allgemeinen 5 Minuten, bei mehrwertigen 20 Minuten, immer aber so lang, bis völlige Entfärbung eingetreten ist.

b) Bei einwertigen Alkoholen erhitzt man 0,1 ccm Alkohol mit 5 ccm 2%iger Permanganatlösung bis zum beginnenden Sieden, worauf man tropfenweise 0,1 ccm Schwefelsäure hinzusetzt. Nach ungefähr 15 Sekunden beseitigt man das überschüssige Permanganat durch wäßrige Oxalsäurelösung und kühlt rasch ab.

Bei mehrwertigen Alkoholen erhitzt man ihre höchstens 10%igen

---

[1]) Tschugajeff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 35 (1902) 3912.

[2]) Vgl. auch Geraniol S. 79.

[3]) G. Denigès, Ann. Chim. Phys. 18, 149; Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 120.

wäßrigen Lösungen, die vorher mit $^1/_{20}$ Volum Schwefelsäure versetzt waren, zum Kochen, fügt $^1/_4$ oder $^1/_2$ Volum Permanganatlösung hinzu und beseitigt nach einminutigem Schütteln, falls erforderlich, den Ueberschuß durch gesättigte Oxalsäurelösung.

c) Die wäßrige Lösung des Alkohols wird mit $^1/_{20}$ Teil Schwefelsäure und 0,1—0,2 g Bleiperoxyd einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit kann man direkt zu den Reaktionen verwenden (wenn nötig, filtriert man durch doppeltes Filter).

Die Aldehyde werden dann entweder durch Farbenreaktionen (Rotviolettfärbung fuchsinschwefliger Säure; Färbungen mit Phenolen bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure) identifiziert oder durch Reduktionsreaktionen (ammoniakalische Silber- und Kupferlösung) oder Bildung von Niederschlägen mit Phenylhydrazin u. dgl. Näheres siehe Abschnitt „Aldehyde".

Besonders empfindlich ist das von E. Stoecklin[1]) ausgebildete Verfahren, darauf beruhend, daß primäre Alkohole durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart eines peroxydaseähnlich wirkenden Systems zu Aldehyden oxydiert werden. Nötig sind: 1. eine Eisenchinhydratlösung, dargestellt, indem man eine frische, bei 80° gesättigte Lösung von Chinhydron mit soviel Ferrisalz versetzt, daß die Flüssigkeit 1 mg Fe im ccm enthält; 2. eine an Eisen ebenso starke Eisentannatlösung, dargestellt aus 3%iger Tanninlösung und Ferrisalz; 3. 5%iges Wasserstoffperoxyd durch Verdünnung von Perhydrol bereitet; 4. Rosanilindisulfit (fuchsinschweflige Säure). Zu 1 ccm, eventuell 4—5 Tropfen, der schwach angesäuerten Flüssigkeit gibt man 1—2 Tropfen der Lösung 1, sofort 4—5 Tropfen Wasserstoffperoxyd und nach Schütteln von einigen Sekunden 1—2 ccm der Lösung 4. Violettfärbung, nach einigen Minuten auftretend, zeigt, daß ein Alkohol vorhanden war. Fällt die Reaktion auch mit Lösung 2 positiv aus, so handelt es sich um eines der vier ersten Glieder der einwertigen normalen aliphatischen Alkohole.

Aldehyde entstehen auch, wenn man diese Alkohole mit reduziertem Kupfer bei 300° erhitzt (Sabatier und Senderens)[2]).

2. Primäre Alkohole von höherem Molekulargewicht werden durch Erhitzen mit Natronkalk zu Säuren mit gleicher Anzahl von C-Atomen oxydiert (Hell)[3]).

$$X.CH_2OH + NaOH = X.COONa + 4H.$$

Dieselbe Reaktion tritt auch bei niederen Alkoholen ein (bis C_7 unter gleichzeitiger Entstehung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}), wenn

[1]) E. Stoecklin, Compt. rend. **150** (1910) 143; Chem. Zentralbl. **1910** I, 766.
[2]) Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. Chim. [3] **33** (1905) 263.
[3]) Hell, Ann. Chem. **223** (1884) 269, 274, 295.

man sie mit dem dreifachen der theoretischen Menge wasserfreiem KOH 16 Stunden im Rohr auf 240—250° erhitzt (Guerbet)[1]).

3. Nitrolsäureprobe (V. Meyer und Locher)[2]). Beruht darauf, daß die aus den Jodiden durch Silbernitrit hergestellten Nitroderivate mit salpetriger Säure in Nitrolsäuren übergeführt werden, die, an sich farblos, in Alkalien sich mit intensiv roter Farbe lösen.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Alkyljodid}}{X.CH_2J} + AgNO_2 = \underset{\text{Nitroalkyl.}}{X.CH_2NO_2} + AgJ$$

$$\text{II.}\quad X.CH_2NO_2 + NO.OH = \underset{\text{Nitrolsäure.}}{X.C(NOH)NO_2} + H_2O$$

0,3 g der niedermolekularen (bis zum Propyljodid), 0,5—1 g der höhermolekularen aus den Alkoholen durch Jod und amorphen Phosphor gewonnenen Jodide bringt man zu der doppelten mit ebensoviel feinem weißen Sand verriebenen Menge trockenem Silbernitrit, das sich in einem kleinen Destillierkölbchen mit seitlich angeblasenem, etwa 20 cm langem Rohr befindet. Nach Eintritt der Reaktion destilliert man auf freier Flamme ohne Kühler in ein enges Probierrohr. Man schüttelt das Destillat mit der dreifachen Menge einer Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu. Es tritt eine intensiv dunkelrote (oder bei höheren Alkoholen orangerote) Färbung auf, die mit weiterem Zusatz der Säure verschwindet und auf Zusatz von Alkali wiederkehrt.

4. Probe von Konowalow[3]). Kommt vorteilhaft bei höheren Alkoholen zur Anwendung, bei denen die Nitrolsäureprobe versagt. Sie beruht auf der Bildung farbiger, in Aether u. dgl. löslicher Ferriverbindungen der Nitrokörper. Die wie oben oder eventuell anders dargestellten Nitrokörper werden mit möglichst wenig konzentrierter Kalilauge oder Natriumalkoholat einige Minuten geschüttelt oder erwärmt. Die Alkaliverbindung wird in wenig Wasser gelöst, mit Aether oder Benzol überschichtet und dann unter Umschütteln tropfenweise mit Eisenchlorid versetzt (Ueberschuß ist zu vermeiden). Der Aether usw. färbt sich rot, eventuell grün und blau. Die Probe fällt auch mit sekundären Alkoholen positiv aus.

5. Löst man einige Zentigramm Protocatechualdehyd in wenigen Kubikzentimetern des zu untersuchenden Alkohols auf und leitet ohne Kühlung einen Strom von Chlorwasserstoff hindurch, so erscheinen bei

---

[1]) Guerbet, Journ. Pharm. Chim. [7] 5 (1912) 58.

[2]) V. Meyer u. Locher, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 7 (1874) 15, 10; 9 (1876) 539; Ann. Chem. 180 (1875) 139.

[3]) Konowalow, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 28 (1895) 1850.

primären Alkoholen Färbungen, die im durchfallenden Licht rot bis scharlach erscheinen. Die Reaktion ist nur auf gesättigte einwertige Alkohole anzuwenden (Pauly-v. Buttlar) [1]).

Nachweis sekundärer Alkohole Alkyl . CHOH . Alkyl.

1. Durch geeignete Oxydationsmittel gehen die sekundären Alkohole in Ketone [2]) über:

$$\underset{\text{Sek. Alkohol}}{X.CHOH.X} + O = \underset{\text{Keton.}}{X.COX} + H_2O$$

Die Ausführung der Oxydation kann nach den bei den primären Alkoholen angegebenen Methoden von Denigès oder Sabatier und Senderens erfolgen.

Der Nachweis der Ketone erfolgt a) durch Farbenreaktionen, wie die mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge (siehe Aceton). b) Fallen die Aldehydreaktionen, z. B. die Reduktionsreaktionen negativ aus, so ist auch das Eintreten von Niederschlägen mit Phenylhydrazin usw. beweisend. Näheres siehe Ketone.

2. Pseudonitrolreaktion (V. Meyer und Locher) [3]). Beruht darauf, daß die sekundären Nitrokörper mit salpetriger Säure Nitronitrosokörper, die sog. Pseudonitrole bilden.

$$\underset{\text{Sek. Nitroalkyl}}{(X)_2.CH.NO_2} + NO.OH = \underset{\text{Pseudonitrol.}}{(X)_2C.(NO)(NO_2)} + H_2O$$

Man verfährt wie bei der Nitrolsäurereaktion (siehe S. 53), schüttelt mit der Kaliumnitritlösung ungefähr eine Minute und setzt dann Schwefelsäure zu. Es entsteht eine tiefblaue bis blaugrüne Färbung (oder Fällung), die mit Chloroform aufgenommen werden kann. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali nicht.

Die Reaktion gelingt nur bis zum Amylalkohol und wird durch größere Mengen primärer Alkohole verhindert, durch geringere gestört.

3. Reaktion von Chancel [4]). Benützt den Umstand, daß nur die sekundären (und vielleicht auch höhere tertiäre) Alkohole sauer reagierende salzbildende Nitroverbindungen geben. 1 ccm Alkohol und 1 ccm Salpetersäure (1,35 spez. Gew.) werden im Reagenzglas erwärmt, nach Ablauf der Reaktion mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Den Verdunstungsrückstand des Aethers löst man in wenig

[1]) Pauly-v. Buttlar, Ann. Chem. **383** (1911) 264.

[2]) Ketone mit weniger C-Atomen als das Ausgangsprodukt können sich bei der Oxydation tertiärer Alkohole bilden.

[3]) V. Meyer u. Locher, l. c. S. 53 Anm. 2.

[4]) Chancel, Compt. rend. **100** (1885) 604.

Weingeist und setzt einige Tropfen alkoholische Kalilauge hinzu: Gelbe Kristalle, wenn sekundärer, keine, wenn primärer Alkohol vorhanden.

4. Die bei der Reaktion nach Pauly-v. Buttlar (siehe S. 54) eintretenden Färbungen sind im durchfallenden Licht tiefgrün.

Nachweis tertiärer Alkohole $(Alkyl)_3COH$.

1. Die Oxydation (soweit sie überhaupt erfolgt) ergibt keine Aldehyde. Die entsprechenden Reaktionen fallen somit negativ aus. Bei dem Verfahren von Sabatier und Senderens (siehe S. 52) entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe, nachweisbar durch Entfärbung zugesetzten Broms (vgl. dazu S. 17).

2. Das Verfahren von V. Meyer und Locher (siehe S. 53 und 54) ergibt keine gefärbten Produkte.

3. Phthalsäureanhydrid liefert keine Phthalestersäuren (vgl. S. 48).

4. In rauchender Salzsäure lösen sich die tertiären Alkohole zuerst auf und scheiden dann unter plötzlicher Trübung die Ester aus, während die Veresterung der primären und sekundären Alkohole erst nach mehr oder weniger lang dauerndem Erhitzen eintritt (L. Henry)[1].

5. Alkalische Quecksilberjodidlösung wird auch beim Erwärmen im Gegensatz zu primären und sekundären Alkoholen durch tertiäre nicht reduziert (Rosenthaler)[2].

6. Bringt man den wasserfreien Alkohol mit trockenem Brom und Schwefelkohlenstoff in verschlossenem Gefäße zusammen und schüttelt nach mehreren Stunden kurz mit Wasser zusammen, so entsteht nach Zusatz von Bariumnitrat sofort starker Niederschlag von Bariumsulfat (nicht bei primären und sekundären Alkoholen) (Hell und Urech)[3]. Die Schwefelsäure bildet sich infolge Oxydation des Schwefelkohlenstoffs durch Sauerstoff, der nach folgendem Vorgang entsteht:

$$\begin{array}{c} C\;\;C\;\;C \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ | \\ OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{c} C\;\;C\;\;C \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ | \\ Br \end{array} + HBr + O.$$

7. Tertiäre Alkohole geben nach Pauly-v. Buttlar (siehe S. 54) keine Färbungen.

---

[1]) L. Henry, Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**, 88 nach Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 266.

[2]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 373.

[3]) Hell u. Urech, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 1249.

Trennung der primären Alkohole von sekundären und tertiären.

Die Trennung dürfte am ehesten mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid gehen, da die Veresterung (siehe S. 48), wenn man sie unter Zusatz von Benzol durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vornimmt, nur mit primären Alkoholen quantitativ, mit sekundären nur wenig vor sich geht, mit tertiären gar nicht.

In manchen Fällen dürften sich auch die Verbindungen der primären Alkohole mit Chlorcalcium heranziehen lassen. Die durch Erwärmen der Alkohole mit frisch geschmolzenem, wasserfreiem, gepulvertem Chlorcalcium entstehenden Verbindungen scheiden sich bei genügender Abkühlung manchmal kristallisiert aus und können durch Abwaschen mit Aether, Petroläther, Benzol u. dgl. von den Begleitkörpern gereinigt werden. Durch Wasserzusatz wird dann die Verbindung zersetzt.

Einwertige Alkohole.

A. Alkohole der Paraffine: $C_nH_{2n+1}OH$.

Die Alkohole der Paraffine sind flüssig bis zum Decylalkohol; vom nächsten (normalen) Glied ab bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die drei ersten Glieder mischen sich mit Wasser in jedem Verhältnis, nach oben nimmt die Löslichkeit ab. Die unteren Glieder (etwa bis zum Decylalkohol) sind unzersetzt bei gewöhnlichem Druck destillierbar, die höheren neigen dann zur Abspaltung von Wasser und werden besser im Vakuum destilliert. Die Siedepunktsdifferenz für zwei um CH_2 verschiedene normale Alkohole beträgt rund 19°. Unter isomeren Alkoholen siedet der primäre höher als der sekundäre, dieser höher als der tertiäre, der normale höher als der mit verzweigter Kette. Der Schmelzpunkt der tertiären Alkohole ist höher als der der primären und sekundären Isomeren.

Methylalkohol (Holzgeist) $CH_4O = CH_3OH$. Hauptbestandteil des rohen Holzgeists. In ätherischen Oelen frei oder verestert.

Flüssigkeit. E. — 97,1°. Smp. — 94,9°. Sdp. 64,7°. Spez. Gew. 0,81017 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 0,79647 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

In absolut reinem Zustand ohne besonderen Geruch. Geschmack brennend. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Brennbar.

Uebersicht über die Alkohole der Paraffine.

Alkohol	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Methylalkohol	CH_3OH	− 94,9°	64,7°	0,79647 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Aethylalkohol	C_2H_5OH	− 117,3°	78,4°	0,79363 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$
Propylalkohol	C_3H_7OH	− 127°	97,4°	0,8044 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Isopropylalkohol		− 86°	82,8°	0,7887 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Normalbutylalkohol	C_4H_9OH	− 80°	117°	0,80978 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Isobutylalkohol		−108°	108,15°	0,8003 (18°)
Methyläthylcarbinol		—	99,5°	0,819 (22°)
Trimethylcarbinol		+25–25,5°	82,9°	0,80716 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$
Normalamylalkohol	$C_5H_{11}OH$	—	137,8°	0,8168 (20°)
Isobutylcarbinol		−134°	131,6°	0,8104 (20°)
Aktiver Amylalkohol		—	128,7°	0,83302 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$
Methylnormalpropylcarbinol		—	118,5—119,5°	0,8239 (0°)
Diäthylcarbinol		—	116,5°	0,8315 (0°)
Methylisopropylcarbinol		—	112,5°	0,819 (19°)
Tertiärbutylcarbinol		+ 52–53°	113°	—
Dimethyläthylcarbinol		− 12,5°	101,8°	0,8269 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$
Normalhexylalkohol	$C_6H_{13}OH$	—	157—158°	0,8204 (20°)
Normalheptylalkohol	$C_7H_{15}OH$	− 36°	175—176°	0,830 (16°)
Methyl-n-amylcarbinol		—	157—158°	0,8344 (0°)
Normaloctylalkohol	$C_8H_{17}OH$	− 18°	190–192° (195,5°)	0,8278 (16°)
Normalnonylalkohol	$C_9H_{19}OH$	− 5°	98–100° (12 mm)	0,840 (15°)
Methylnormalheptylcarbinol		—	198—200° (765 mm)	0,8273 $\left(\frac{19^0}{16^0}\right)$
Normaldecylalkohol	$C_{10}H_{21}OH$	+ 7°	231°	0,8389 $\left(\frac{7^0}{4^0}\right)$ (flüssig)
Methylnormalnonylcarbinol	$C_{11}H_{23}OH$	—	231—233°	—
Normaldodecylalkohol	$C_{12}H_{25}OH$	+ 24°	143,5° (15 mm)	0,8305 $\left(\frac{24^0}{4^0}\right)$
Pisangcerylalkohol	$C_{13}H_{27}OH$	+ 78°	—	—
Normaltetradecylalkohol	$C_{14}H_{29}OH$	+ 38°	167° (15 mm)	0,8236 $\left(\frac{38^0}{4^0}\right)$
Cetylalkohol	$C_{16}H_{33}OH$	+ 49,5°	344°	0,8176 $\left(\frac{49,5^0}{4^0}\right)$
Normaloctadecylalkohol	$C_{18}H_{37}OH$	+ 59°	210,5° (15 mm)	0,8124 $\left(\frac{59^0}{4^0}\right)$
Carnaubylalkohol	$C_{24}H_{49}OH$	+ 68—69°	—	—
Cerylalkohol	$C_{26}H_{53}OH$	+ 79°	—	—
Isocerylalkohol		+ 62°	—	—
Myricylalkohol	$C_{30}H_{61}OH$	+ 88°	—	—
Psyllostearylalkohol	$C_{33}H_{67}OH$	+ 68—70°	—	—
Tarchonylalkohol	$C_{50}H_{101}OH$	+ 82°	—	—

Geht durch Oxydationsmittel in Formaldehyd und weiterhin in Ameisensäure über.

Methylurethan $C_2H_5NO_2 = NH_2 . CO . OCH_3$. Tafeln. Smp. 57 bis 58° (52°). Löslich in 0,46 Teilen Wasser (11°) und 1,37 Teilen Weingeist (15°).

Methylphenylurethan $C_8H_9NO_2 = C_6H_5 . NH . COOCH_3$. Prismen. Smp. 47°.

p-Nitrobenzoesäuremethylester

$$C_8H_7NO_4 = C_6H_4NO_2 . COOCH_3.$$

Blättchen. Smp. 96°.

Oxalsäuremethylester $C_4H_6O_4 = \begin{matrix} COO . CH_3 \\ | \\ COO . CH_3 \end{matrix}$. Monokline Tafeln. Smp. 54°. Entsteht, wenn man Methylalkohol mit wasserfreier Oxalsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, und scheidet sich beim Erkalten aus.

Methyljodid CH_3J. Sdp. 44—45°.

Da der Methylalkohol selbst keine charakteristischen Reaktionen besitzt[1]), so muß er zum Nachweis in andere leicht identifizierbare Körper übergeführt werden: 1. in Formaldehyd durch Oxydation (Näheres siehe S. 60 ff.); 2. in Methyljodid durch roten Phosphor und Jod. Ueber den Nachweis des Methyljodids siehe die Methode von Riche-Bardy[2]) (S. 61); 3. in Ester, wie den Oxalsäuremethylester (siehe oben); 4. durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Salicylsäure entsteht Salicylsäuremethylester (kenntlich am Geruch); 5. oxydiert man bei 5—8° nach Zusatz von Alkali mit verdünntem Wasserstoffperoxyd, so entsteht fast quantitativ Ameisensäure (R. Schmiedel)[3]).

Erhitzt man eine 5%ige Lösung des Methylalkohols mit einer Lösung von 5 g Kaliumbichromat in 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 2), so erfolgt völlige Oxydation bis zu Kohlensäure (Unterschied gegenüber Aethylalkohol, dessen Oxydationsprodukt Essigsäure bichromatbeständig ist) (A. Schlicht)[4]).

Mikrochemie: Gibt man in ein Reagenzglas einige Zentigramm

---

[1]) Ueber eine Reaktion des Methylalkohols siehe Reichhardt, Pharmazeutische Zeitung **1912**, 33.

[2]) Riche-Bardy, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 8 (1875) 697.

[3]) R. Schmiedel, Pharm. Zentralh. **54** (1913) 709.

[4]) A. Schlicht, Zeitschr. f. öff. Chem. **18** (1912) 337; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 124.

amorphes Bebeerin und einige Tropfen Methylalkohol, so treten bald gut ausgebildete prismatische Stäbchen des kristallisierten Bebeerins auf. Geht noch bei Anwesenheit von 50% Aethylalkohol (M. Scholtz)[1].

Nachweis von Methylalkohol neben anderen Verbindungen.

a) Neben Aethylalkohol.

Die am häufigsten vorkommende Aufgabe wird die sein, Methyl- neben Aethylalkohol nachzuweisen. Da Methylalkohol einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als Aethylalkohol, so wird man in der Regel, um eine Anreicherung an Methylalkohol herbeizuführen, zuerst fraktioniert destillieren und die zwischen 50 und 75° übergehenden Anteile zum Nachweis verwenden. Da die zum Nachweis verwendeten Verfahren, besonders die die Oxydation zu Formaldehyd benützenden, große Empfindlichkeit besitzen, so kommt man gelegentlich, wenigstens bei farblosen Flüssigkeiten, ohne vorhergehende Destillation aus[2]. Bei gefärbten Flüssigkeiten muß immer destilliert werden.

Da der rohe Holzgeist Aceton enthält, so ist es wichtig, immer auch auf dieses zu prüfen (siehe S. 154).

Je nach der Natur der Flüssigkeit kann vor dem eigentlichen Nachweis des Methylalkohols eine Vorbehandlung vorgenommen werden, etwa wie in den folgenden amtlichen Vorschriften (zitiert nach H. Güth)[3].

Trinkbranntweine (einschließlich der Liköre und der versetzten Branntweine), Essenzen und Fruchtsäfte. Enthält die zu untersuchende Probe aromatische Bestandteile (Ester, ätherische Oele u. dgl.), so sind diese zunächst aus 100 ccm der Probe durch Aussalzen zu entfernen. Man schüttelt zu diesem Zweck anhaltend und kräftig mit einer gesättigten Kochsalzlösung, wodurch die aromatischen Bestandteile an der Oberfläche als eine ölig scheinende dünne Schicht sich abscheiden. Alsdann ist die Gesamtmenge der entstandenen Salzlösung zu destillieren, bis 10 ccm übergegangen sind. Von Proben, die frei von aromatischen Bestandteilen sind, aber Extraktivstoffe enthalten, werden 100 ccm ohne weiteres destilliert, bis ebenfalls 10 ccm übergegangen sind.

Parfümerien, Kopf-, Zahn- und Mundwässer. Zur Abscheidung von Harzen oder anderen Extraktionsstoffen versetzt man 50 g der alkoholhaltigen Parfümerien mit 50 g Wasser und destilliert von dem Gemisch mindestens 90 g

---

[1]) M. Scholtz, Archiv d. Pharm. **250** (1912) 684.

[2]) Hat man nicht destilliert, so sind die Ergebnisse nur mit großer Vorsicht zu verwerten, da es eine große Anzahl von Körpern gibt, die, mit Kaliumpermanganat oxydiert, Formaldehyd liefern. Dies sind unter anderem mehrwertige Alkohole und Aldehyde, Körper mit Methoxyl- und Methylengruppen. Da sich unter letzteren auch flüchtige Körper befinden, so ist die sorgfältige fraktionierte Destillation, wenn möglich, stets vor der Oxydation auszuführen.

[3]) H. Güth, Pharm. Zentralh. **53** (1912) 57; außerdem Pharm. Ztg. **56** (1911) 860.

ab. War freie Säure zugegen, so ist dieselbe vor der Destillation mit Natronlauge schwach zu übersättigen. Bei stark glyzerinhaltigen Zubereitungen wird mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt, bevor destilliert wird.

Aether (Ester). 25 g des Aethers werden mit Kalilauge am Rückflußkühler durch Kochen verseift, alsdann wird der Alkohol abdestilliert und das Destillat auf Holzgeist geprüft.

In weingeistigen Flüssigkeiten erzielt man eine Anreicherung des Methylalkohols, wenn man 100 ccm der auf 10 % Alkoholgehalt verdünnten Flüssigkeit mit Pottasche versetzt, den sich abscheidenden Alkohol abtrennt und den Zusatz von Pottasche noch so oft wiederholt, bis der abgetrennte Alkohol 75—80 ccm beträgt (ca. 700 g Pottasche). Die wäßrige Flüssigkeit enthält dann die Hauptmenge des Methylalkohols (v. Fellenberg)[1], den man dann in geeigneter Weise nach Destillieren, Entwässern und Fraktionieren nachweist[2]).

1. Amtliche Vorschrift zum Nachweis von Methylalkohol in pharmazeutischen Präparaten (Mannich und Fendler[3]). 10 ccm Flüssigkeit werden in einem 50-ccm-Kölbchen, welches mit einem aufsteigenden, zweimal rechtwinklig gebogenen, ungefähr 75 cm langen Glasrohr und einer Vorlage verbunden ist, mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis 1 ccm Destillat übergegangen ist. Das Destillat wird mit 4 ccm 20%iger Schwefelsäure gemischt und in ein weites Reagenzglas übergeführt. In das durch Eintauchen des Reagenzglases in Eiswasser gut gekühlte Gemisch wird nach und nach unter starkem Umschütteln 1 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat eingetragen. Sobald die Violettfärbung verschwunden ist, wird die Flüssigkeit durch ein kleines, nicht angefeuchtetes Filter in ein Reagenzglas filtriert, das meist schwach rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt und darauf 1 ccm des nun farblosen Filtrats vorsichtig und unter Kühlung mit Eiswasser mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Dem abgekühlten Gemenge werden 2,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,20 g Morphinhydrochlorid in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstab die Mischung bewirkt. Enthält das untersuchte Präparat Holzgeist, so tritt bald, spätestens innerhalb 20 Minuten, eine violette bis dunkelviolettrote Färbung ein[4]).

---

[1]) v. Fellenberg, Schweiz. Mitteilungen a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene **4** (1913) 122.

[2]) Schweiz. Mitteilungen a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene **4** (1913) 141.

[3]) Mannich u. Fendler, Arbeiten a. d. Berliner pharm. Institut **3** (1906), 243; Pharm. Zentralh. **46** (1905) 794; Pharm. Ztg. **56** (1911) 860.

[4]) Flüchtige Stoffe, welche die Reaktion stören können, sind vor der Destillation möglichst zu beseitigen, Jod (in pharmazeutischen Präparaten) z. B. durch Thiosulfatlösung.

Schönere Färbung erhält man, wenn man zu der mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit in einer Schale oder auf einem Porzellantiegel Morphin oder Codein in Substanz hinzugibt.

2. Man mißt 0,5—1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit ab, verdünnt mit Wasser bis zu 5—10 ccm, gießt diese Flüssigkeit in ein Reagenzglas und erwärmt. Eine Kupferspirale wird dann in rußfreier Flamme rotglühend erhitzt und die Spirale ganz langsam und gleichmäßig in die Flüssigkeit bis zum Boden des Reagenzglases eingeführt. Nachdem man dies mehrmals wiederholt hat, gibt man 5 ccm Milch und einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu. Diese Lösung überschichtet man auf konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem anderen Reagenzglas befindet. Bei positivem Ausfall der Reaktion entsteht eine violettblaue Zone (J. Kahn) [1]. Aehnlich ist das Verfahren von Mulliken-Scudder [2], bei dem als Reagens Resorzinschwefelsäure verwendet wird und eine rote Zone entsteht.

3. 0,1 ccm Alkohol werden mit 5 ccm 1%iger Permanganatlösung und 0,2 ccm Schwefelsäure versetzt; nach 2—3 Minuten wird durch 1 ccm 8%ige Oxalsäurelösung entfärbt. Nach eingetretener Gelbfärbung der Flüssigkeit wird noch 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und geschüttelt. Der völlig entfärbten Flüssigkeit setzt man 5 ccm Fuchsindisulfitlösung [3] zu: Bei 1‰ Holzgeist noch violette Färbung, die in 15 Minuten ihren Höhepunkt erreicht. Die Reaktion beruht darauf, daß die Gegenwart von Säure die Fuchsinreaktion des Formaldehyds fördert und die des Acetaldehyds hindert (Denigès) [4]. Empfindlichkeit 1 : 1000, nach Anreicherung mit Pottasche (siehe S. 60) 1 : 100 000.

4. Handelt es sich nur darum, Methyl- neben Aethylalkohol in Abwesenheit von Aldehyd und anderen reduzierenden Körpern nachzuweisen, so versetzt man 10 ccm Alkohol mit 1 ccm 0,1%iger Permanganatlösung. Bei Gegenwart von Methylalkohol findet sofort Entfärbung statt, in dessen Abwesenheit später eventuell erst nach 20 Minuten (Young, Cazeneuve-Cotton) [5].

5. Amtliche Vorschrift zur Untersuchung von Trinkbranntwein auf Methylalkohol (Verfahren von Riche-Bardy). Beruht darauf,

---

[1]) J. Kahn, Chem. Zentralbl. **1905** II, 711.

[2]) Mulliken-Scudder, Americ. Chem. Journ. **21** 266; **24** 444; Zeitschr. f. anal. Chem. **40** (1901) 608; **42** (1903) 656.

[3]) Zu einer Lösung von 1 g Fuchsin im Liter gibt man 20 ccm ca. 38%ige Natriumbisulfitlösung (36—40° Bé) und nach 5—10 Minuten 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18). Die Lösung ist nach 1—2 Stunden fertig.

[4]) Denigès, Compt. rend. **150** (1910) 832; Chem. Zentralbl. **1910** I, 1902.

[5]) Young, Pharmac. Journ. **7**, 278; Cazeneuve-Cotton, Journ. Pharm. Chim. [5] **2** 361.

daß Methylanilin im Gegensatz zu Aethylanilin durch Oxydation einen schön violetten Farbstoff liefert. 10 ccm Alkohol behandelt man mit 15 g Jod und 2 g amorphem Phosphor, destilliert sofort und fängt in 30—40 ccm Wasser auf. Das von dem Wasser abgetrennte Jodid wird in ein Kölbchen zu 6 ccm Anilin gebracht, zuletzt wird 10 Minuten lang auf 50—60° erwärmt. Die entstandenen Anilinderivate werden nach Lösung in 30—40 ccm Wasser durch 20 ccm Natronlauge in Freiheit gesetzt und nach Abtrennung von der wäßrigen Flüssigkeit mit einem Gemisch von 2 g Chlornatrium, 3 g Kupfernitrat und 100 g Quarzsand, die man bei 50° getrocknet und nachher wieder zerrieben hat, in folgender Weise oxydiert: Zu 10 g des Gemisches, das sich in einem Probierröhrchen befindet, läßt man 1 ccm der Basen tropfen und erhitzt, nachdem man mit einem Glasstab durchgemischt hat, 10 Stunden lang im Wasserbad auf 90°. Die dann zerriebene Masse kocht man mit 100 ccm absolutem Alkohol kurz auf und mischt 1 ccm des Filtrats mit 500 ccm Wasser: Es wird bei positivem Ausfall eine violette Lösung entstehen, während durch Aethylalkohol nur eine schwache rötlichgelbe Färbung der Lösung zustande kommt.

6. Von 100 ccm Flüssigkeit werden 30 ccm abdestilliert und nach Verdünnung mit 100 ccm Wasser unter guter Kühlung mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Kaliumbichromat versetzt. Man läßt mehrere Stunden stehen und destilliert dann 20—30 ccm ab. Diese erhitzt man nach Verdünnung mit der 10fachen Menge Wasser mit 2 ccm reinem Dimethylanilin und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure in mit Glasstopfen verschlossener Flasche 5 Stunden lang im Wasserbad auf ca. 70°, macht dann alkalisch und destilliert das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und mit einer wäßrigen Anreibung von Bleisuperoxyd versetzt, worauf, wenn ursprünglich Methylalkohol vorhanden war, eine Blaufärbung auftritt, die beim Erwärmen noch intensiver wird. Aethylalkohol ergibt zwar zunächst ebenfalls eine Blaufärbung, diese verschwindet aber durch Erhitzen.

Die Reaktion beruht auf folgendem: Durch Oxydation des Methylalkohols mit Bichromatschwefelsäure entsteht Methylal $CH_2(OCH_3)_2$, das, mit Dimethylanilin erhitzt, Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4N.(CH_3)_2]_2$ ergibt. Letzteres wird durch Bleisuperoxyd zu einem blauen Farbstoff oxydiert (Trillat)[1].

[1]) Trillat, Compt. rend. **127**, 232; **128**, 438; Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 532.

7. „Der zu untersuchende Alkohol wird auf 5° abgekühlt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und in ½stündigen, gegen Ende der Oxydation ¾- bis 1stündigen Pausen mit je 3—5 ccm 1/100 enthaltendem Perhydrol (1,0 g Perhydrol auf 100 ccm Wasser) versetzt. Die Oxydation kann als vollendet angesehen werden, wenn nach 2—3maligem Zusatz von Perhydrol keine Gasbildung mehr eintritt. Man überläßt alsdann noch 6—8 Stunden das Oxydationsgemisch sich selbst. Wird eine Probe dieser alkalischen Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, so darf das Destillat alkalische Silberlösung nicht reduzieren. — Ein etwaiger Ueberschuß von Wasserstoffperoxyd wird mit Natriumthiosulfat zerstört, die Mischung angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird in einen zweiten Kolben, der eine Aufschwemmung von kohlensaurem Kalk enthält und zum schwachen Sieden erhitzt ist, geleitet. Dieser zweite Kolben, der die Calciumcarbonataufschwemmung enthält, ist durch einen absteigenden Kühler mit einer geräumigen Vorlage verbunden. Wenn etwa 700 ccm überdestilliert sind, wird die Destillation unterbrochen, die noch heiße Calciumcarbonataufschwemmung filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird im Lufttrockenschrank eine Stunde auf 125—130° erhitzt, in etwa 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung zweimal mit je 25 ccm Aether ausgeschüttelt. Die wäßrige, vom Aether befreite Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit 2 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt, hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und 100 ccm 5/100 enthaltender Quecksilberchloridlösung hinzugefügt. Diese Lösung wird 2 Stunden derart im siedenden Wasserbad erhitzt, daß der mit einem Kühlrohr versehene Kolben bis an den Hals in das Wasser eintaucht.“ Die durch die Oxydation entstandene Ameisensäure reduziert das Quecksilberchlorid zu Calomel, der abfiltriert und gewogen werden kann [1]) (R. Schmiedel) [2]).

8. 1 ccm Flüssigkeit wird mit 0,8 g Ammoniumpersulfat, 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und 16 ccm Wasser versetzt. Man destilliert und fängt fünf Fraktionen von je 2 ccm auf. Die ersten beiden Fraktionen sollen nur Acetaldehyd enthalten; die anderen drei werden zum Nachweis des Formaldehyds mit ½%iger Morphinschwefelsäure unterschichtet (Hinkel) [3]). Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht eine violette Zone.

---

[1]) Enthält die ursprüngliche Flüssigkeit Ameisensäure, so muß man zuerst aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit den Methylalkohol abdestillieren und das Destillat dann erst in der beschriebenen Weise behandeln.

[2]) R. Schmiedel, l. c. S. 58 Anm. 3.

[3]) Hinkel, The Analyst **33** (1908) 417; Pharm. Ztg. **54** (1909) 106.

9. Den durch mehrfach fraktionierte Destillation abgetrennten Anteil vom Sdp. 64—67° entwässert man durch mehrstündiges Erhitzen mit dem halben Gewicht gebrannten Kalk, destilliert nochmals und stellt mit dem Destillat den Oxalsäuremethylester (siehe S. 58) dar. Dieser scheidet sich unlöslich ab und kann abgesaugt werden (A. Hellriegel)[1].

10. Mischt man in einem Schälchen fein zerriebenen Borax mit Methylalkohol, so entsteht nach dem Anzünden (auch ohne Schwefelsäure) eine schön smaragdgrüne, sehr intensive Flammenfärbung. Tritt ohne Schwefelsäure mit Aethylalkohol oder Acetaldehyd nicht ein. Noch bei 5% Methylalkohol zu beobachten. Die Reaktion wird verschärft, wenn man vor dem Anzünden 1 bis 2 Minuten wartet und im Dunkeln beobachtet (E. Piesczek)[2].

11. Empfehlenswert ist es, mehrere Methoden in folgender Weise zu kombinieren: Man oxydiert zunächst nach Denigès (siehe 3.) und prüft die so erhaltene Flüssigkeit mit fuchsinschwefliger Säure nach Denigès (siehe ebenda) und mit der Reaktion von Rimini (siehe bei Formaldehyd). Fallen beide Reaktionen negativ aus, so fehlt Methylalkohol; fallen sie positiv aus, so destilliert man fraktioniert und oxydiert 5 ccm der zuerst bei 65—70° übergehenden Anteile nach Denigès. Nach der Entfärbung mit Oxalsäure destilliert man abermals fraktioniert, indem man die Reaktion von Jean zur Kontrolle heranzieht: Gibt man zu 5 ccm Destillat 10 Tropfen einer 4%igen Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, 4 Tropfen einer 2½%igen Lösung von Nitroprussidnatrium und 1 ccm Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Acetaldehyd dunkelrot, bei Gegenwart von Formaldehyd dunkelblau. Sobald die Reaktion rein blau ausfällt, sammelt man das Destillat und destilliert so lange, bis es mit fuchsinschwefliger Säure keine Violettfärbung mehr gibt. Das Destillat dampft man dann mit überschüssigem Ammoniak ein und weist das entstandene Hexamethylentetramin nach S. 120 nach (E. Aweng)[3].

Bei der Beurteilung ist in Betracht zu ziehen, daß einzelne Naturprodukte Methylalkohol teils frei (Rum), teils in verestertem Zustand (Gaultheriaöl und andere) enthalten. Vgl. auch die Anmerkung 2 S. 59.

Vgl. ferner: Ueber den Nachweis von Methyl- neben Aethylalkohol durch Siedepunkt und Verseifungszahl der Jodide (F. Wirthle, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **24** [1912] 14).

Zur Ermittlung des Methylalkohols in Aethylalkohol und in alkoholischen Getränken (A. Bono, Chem.-Ztg. **36** [1912] 1171).

---

[1]) A. Hellriegel, Pharm. Ztg. **57** (1912) 7.

[2]) E. Piesczek, Pharm. Ztg. **58** (1913) 850.

[3]) E. Aweng, Apotheker-Ztg. **27** (1912) 159.

Nachweis von Methylalkohol mit dem Refraktometer: die Refraktion wäßriger Lösungen des Methylalkohols ist bedeutend geringer als die des Aethylalkohols (R. Wagner und E. Evers, Bericht des Nahrungsmitteluntersuchungsamts Sondershausen 1913, 30; nach Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** [1913] 310).

b) Nachweis von Methylalkohol in Leichenteilen (Juckenack)[1].

Die mit 15—20 % Kochsalz vermengten und mit Phosphorsäure angesäuerten zerkleinerten Leichenteile werden aus einem Oelbad, dessen Temperatur langsam bis auf etwa 150° gesteigert wird, abdestilliert, bis das Destillat der Hälfte des Gewichts der angewandten Leichenteile entspricht. Das Destillat prüft man mit Milch und Eisenchloridsalzsäure (siehe S. 118; 3.) auf Formaldehyd, der als Oxydationsprodukt des Methylalkohols vorhanden sein könnte. Ist kein Formaldehyd vorhanden, so filtriert man das Destillat, neutralisiert genau mit Lauge, versetzt mit 20 % Kochsalz und destilliert bis zu etwa 1/3 ab. (Den Destillationsrückstand prüft man auf Ameisensäure.) 2—3 ccm des Destillats werden mit gleichen Teilen verdünnter Schwefelsäure und einer kleinen Menge von zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt und, falls eine Reaktion nicht alsbald eintritt, in Wasser von 50° gestellt. Nach Verschwinden der violetten Farbe wird von neuem unter Beibehaltung der Temperatur von 50° Permanganat zugesetzt. Nachdem etwa 5 Minuten lang stets ein kleiner Ueberschuß von Permanganat vorhanden war, wird der Ueberschuß durch weiteres Stehenlassen bei 50° zersetzt oder, falls Entfärbung nicht eintreten sollte, durch Zusatz einiger Tropfen sehr stark verdünnten und vorher auf Methylalkohol geprüften Aethylalkohols weggenommen. Ein Teil des farblosen Filtrats wird mit Milch und Eisenchloridsalzsäure, ein anderer Teil mit Morphinschwefelsäure (siehe S. 60) auf Formaldehyd geprüft.

Aethylalkohol $C_2H_6O = CH_3 . CH_2OH$. E. — 114,15°. Smp. — 117,3°. Sdp. 78,37°. Spez. Gew. 0,79363 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; 0,78513 $\left(\frac{25^0}{4^0}\right)$; allgemein für $\frac{0 \text{ bis } 30^0}{4^0} = 0{,}80629 - 0{,}000838\,t - 0{,}0000004\,t^2$.

[1]) Juckenack u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24** (1912) 7.

Eigenartig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit. Brennbar. Mischbar mit Wasser, Glyzerin, Aether, Petroläther u. a.

Geht durch Oxydationsmittel in Acetaldehyd und dann in Essigsäure über.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen, durch wasserentziehende Mittel allgemein das letztere.

Benzoesäureester $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5COOC_2H_5$. Flüssig. Sdp. 212,9 ° (745,5 mm).

p-Nitrobenzoesäureester $C_9H_9NO_4 = C_6H_4NO_2COOC_2H_5$. Trikline Kristalle. Smp. 57 °.

Carbaminsäureester siehe Urethan.

Phenylcarbaminsäureester (Phenylurethan)

$$C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5NHCOOC_2H_5.$$

Nadeln (aus Wasser), Täfelchen (aus Weingeist). Smp. 51,5—52 ° (53°). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Aethyljodid C_2H_5J. Sdp. 72,3 °.

Reaktionen:

1. Jodoformreaktion (Serullas, Lieben)[1]. Der auf 50 bis 60 ° erwärmten, mit Kalilauge im Ueberschuß versetzten Flüssigkeit wird Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung und dann noch ein wenig Kalilauge hinzugefügt. Je nach der Menge des vorhandenen Alkohols scheiden sich dann sofort oder nach längerem Stehen gelbe Trübungen oder Kriställchen von Jodoform (sechsseitige Täfelchen in sternförmiger Gruppierung) ab (Empfindlichkeit 1:1000). Tritt nur Trübung ein oder erscheint der Ausfall der Reaktion überhaupt zweifelhaft, so äthert man aus und untersucht den aus dem (getrockneten) Aether bleibenden Rückstand a) mikroskopisch, b) man löst in Weingeist und verwendet einen Teil zur Isonitrilreaktion (siehe Chloroform S. 458), den anderen c) zur Reaktion mit Resorzin und Natronlauge (siehe ebenda). Beide Reaktionen lassen sich übrigens auch mit der ursprünglichen jodoformhaltigen Flüssigkeit anstellen.

Die Jodoformreaktion ist für die Gegenwart von Aethylalkohol nur beweisend, wenn andere, dieselbe Reaktion gebende Körper ausgeschlossen sind. Die Jodoformreaktion geben nämlich eine größere Anzahl von Körpern, welche die CH_3CO- oder CH_3CHOH-Gruppe besitzen, von flüchtigen Körpern besonders Aceton und Aldehyd, die

---

[1]) Serullas, Ann. Chim. Phys. **20**, 165; Lieben, Ann. Chem. Suppl. 7 (1870) 236.

aber zum Unterschied vom Aethylalkohol schon in der Kälte mit Jod und Natriumkarbonat die Jodoformreaktion geben. Ueber Unterscheidung des Aethylalkohols von Aceton siehe S. 155.

2. Essigätherreaktion. Man setzt unter Kühlung konzentrierte Schwefelsäure und Essigsäure hinzu und erwärmt vorsichtig: Auftreten des Geruchs nach Essigsäureäthylester $CH_3COO . C_2H_5$.

3. Benzoesäureesterreaktion (Berthelot)[1]. Man schüttelt die Flüssigkeit im verschlossenen Reagenzglas mit Benzoylchlorid gut durch und gibt unter weiterem Umschütteln Natronlauge hinzu, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden: Auftreten des Geruchs nach Benzoesäureäthylester $C_6H_5COO . C_2H_5$ (Empfindlichkeit 1:1000). Gut wahrzunehmen, wenn man nach Neutralisation erwärmt.

4. Nimmt man statt Benzoylchlorid p-Nitrobenzoylchlorid, so scheidet sich der bei gewöhnlicher Temperatur feste p-Nitrobenzoesäureäthylester aus $C_6H_4(NO_2)COO . C_2H_5$, den man durch Ausäthern gewinnen kann (siehe S. 66).

5. Ueberführung in Acetaldehyd und dessen Nachweis nach Denigès (siehe S. 51); bei größeren Mengen kann man auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erwärmen und den Aldehyd im Destillat (sehr gut kühlen!) nachzuweisen suchen.

6. Eine auf der Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und weiter zu Essigsäure beruhende Reaktion ist die von Taylor-Buchheim[2]. Sie ist besonders geeignet, Spuren von Alkohol nachzuweisen und kann nach Gadamer[2]) folgendermaßen ausgeführt werden: „Man erwärmt das zerkleinerte, nötigenfalls mit Wasser versetzte neutrale (oder neutralisierte) Untersuchungsmaterial auf dem Wasserbade in einem Kolben und leitet die Dämpfe durch ein an den Kolben gesetztes rechtwinkliges Glasrohr, das mit einer Schicht Platinmohr beschickt ist. Ein hinter dieser Schicht befindlicher Streifen blaues Lackmuspapier wird rot gefärbt, während ein vor der Schicht angebrachter — wenigstens anfänglich — nicht umgefärbt wird.“ Die Reaktion tritt in dieser Form naturgemäß auch bei Gegenwart von Aldehyd (und auch mit anderen Alkoholen) ein und kann nach Gadamer dadurch ergänzt werden, daß man den wäßrigen Auszug des Platinmohrs auf Essigsäure (siehe S. 281) prüft.

Um mit diesen Reaktionen auf Weingeist zu prüfen, wird man

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. 73 (1871) 496.

[2]) Taylor-Buchheim in Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie (Göttingen 1909 bei Vandenhoek u. Ruprecht) S. 301.

zunächst destillieren, eventuell fraktionieren und dann das bei 70—80° Uebergehende verwenden.

Mit dem Destillat (siehe oben) wird man zunächst die Jodoformprobe machen. Fällt sie negativ aus, so ist sicher kein Aethylalkohol vorhanden. Fällt sie positiv aus, so wird man zunächst auf die Gegenwart von Acetaldehyd und Aceton prüfen. Fehlen diese (Acetaldehyd, Sdp. 21° kann, wenn man nur das zwischen 70 und 80° Uebergehende auffängt, kaum vorhanden sein), so kann die Reaktion als für Alkohol beweisend betrachtet werden. Als sicher beweisende Reaktion kommt außerdem noch 4. in Betracht. Brauchbar sind bei nicht zu kleinen Mengen auch 2. und 3.; doch können Geruchsreaktionen immer zu Täuschungen Veranlassung geben. Für kleinere Mengen ist 6. zu empfehlen, besonders wenn es gelingt, den Nachweis der Essigsäure scharf zu führen; 5. kann als Reaktion des Aethylalkohols nur gelten, wenn entweder ein anderer Alkohol ausgeschlossen ist, oder wenn es gelingt, den Acetaldehyd einwandfrei nachzuweisen [1]).

Nachweis des Aethylalkohols neben anderen Verbindungen.

1. Neben Methylalkohol.

a) Man erhitzt mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Aus Methylalkohol entsteht dann Methyläther, aus Aethylalkohol Aethylen. Letzteres ist unter anderem durch Addition von Brom nachzuweisen (Berthelot) [2]).

b) 0,2 ccm des Alkohols erhitzt man in einem 20 cm langen und 25 mm weiten Reagenzglas mit 5 ccm Bromwasser (0,3 ccm Br auf 50 ccm Wasser) im siedenden Wasserbad bis zur eingetretenen Entfärbung, höchstens aber 5—6 Minuten, kühlt ab und entfärbt nötigenfalls durch Natriumbisulfit (Ueberschuß vermeiden). Dann setzt man 5 ccm Fuchsinbisulfitlösung (siehe S. 61 Anm. 3) zu. Bei Gegenwart von Aethylalkohol färbt sich die Flüssigkeit nach 5—8 Minuten rot. Die Reaktion beruht darauf, daß Aethylalkohol mit Brom sehr reichlich, Methylalkohol nur Spuren des zugehörigen Aldehyds liefert. Doch empfiehlt sich Kontrollversuch mit reinem Methylalkohol. Enpfindlichkeit 1 % Aethylalkohol. Bei Ueberwiegen des Aethylalkohols empfiehlt

---

[1]) Acetaldehyd entsteht allgemein bei der Oxydation von Körpern mit OC_2H_5, ferner von Rhamnose, Aepfelsäure und Milchsäure.

[2]) Berthelot, Journ. Pharm. Chim. [4] **21** (1875) 468.

es sich, 0,2 ccm Alkohol mit 0,2 ccm reinem Methylalkohol zu verdünnen (Denigès)[1].

c) Jodoformreaktion. Sie wird von Methylalkohol nicht gegeben, ist aber nur dann von Wert, wenn Aceton und Acetaldehyd ausgeschlossen sind.

2. Neben Aceton.

Man behandelt mit Benzoylchlorid und Natronlauge (siehe oben) und schüttelt die wieder abgekühlte eventuell noch mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether aus. Der mit Wasser genügend gewaschene und dann getrocknete Aether hinterläßt nach dem Verdunsten den Benzoesäureäthylester (siehe S. 66), der leicht zu identifizieren ist (Geruch, Sdp., Verseifungsprodukte).

3. Neben Aether.

Falls man wegen zu geringer Alkoholmenge die fraktionierte Destillation nicht vornehmen kann, durchschüttelt man mit Natronlauge und Jodjodkaliumlösung. Das etwa entstandene Jodoform färbt den Aether gelb und bleibt bei dessen Verdunsten zurück.

4. Neben Chloroform und Bromoform.

a) Man oxydiert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in einer Destillationsvorrichtung und weist den Acetaldehyd im Destillat nach (A. Rusconi)[2].

b) Fuchsin- oder Anilinblauhydrochlorid färben alkoholhaltiges Chloroform, während sie in absolutem Chloroform unlöslich sind (Regnault)[3].

5. Neben Essigäther.

Man schüttelt in einem graduierten Röhrchen gleiche Volumina Essigäther und Wasser. Bei Gegenwart von Alkohol vermehrt sich die wäßrige Schicht um mehr als $^1/_{10}$ Volum (nicht typisch und nicht allzu empfindlich).

Trennung des Aethylalkohols von Denaturierungsmitteln (Methylalkohol, Aceton, Aldehyden, Essigsäure, Methyläther, Methylacetat, Methylamin, Phenolen usw.) (M. Cari-Mantrand)[4].

---

[1] Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] 7 (1910) 951.

[2] Rusconi, Archiv Farmacol. sperim. 8, 157, nach Chem. Zentralbl. **1909** II, 67.

[3] Regnault, Journ. Pharm. Chim. [4] **30** (1879), 160.

[4] Cari-Mantrand, Compt. rend. **120**, 1603; Zeitschr. f. anal. Chem. **35** (1896) 219.

Den mit 1/4 seines Volumens Tetrachlorkohlenstoff gemischten Alkohol schüttelt man mit dem 2 1/2fachen (des ursprünglichen Volums) gesättigter Kochsalzlösung wiederholt durch. Die wäßrige Lösung, die neben Aethylalkohol noch Methylalkohol und Aceton enthält (die übrigen Stoffe nebst etwas Aceton und ein wenig Methylalkohol gehen in den Tetrachlorkohlenstoff), wird zur Entfernung der letzten Spuren von „Tetra“ durch ein feuchtes Filter filtriert, mit Wasser verdünnt, bis sie ungefähr 25 Volumprozente Alkohol enthält und dann mit Hilfe eines wie ein Kolonnenapparat wirkenden Destillieraufsatzes fraktioniert destilliert. Bei 76° enthält das Destillat kein Aceton, von 78° an keinen Methylalkohol mehr; es destilliert von da an reiner Alkohol über. (Der Tetrachlorkohlenstoff kann durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasser wieder gebrauchsfähig gemacht werden.)

Propylalkohole $C_3H_8O = C_3H_7OH$.

a) ***n-Propylalkohol*** $CH_3CH_2CH_2OH$. In verschiedenen Fuselölen und im Kognak. Sdp. 97,4°. Spez. Gew. 0,8044 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Farblose, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, die aus dieser Mischung durch leicht lösliche Salze, wie Chlorcalcium, ausgesalzen wird. Geht durch Oxydationsmittel in Propionaldehyd und Propionsäure über.

Phenyl-n-propylurethan

$$C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . CH_2 . CH_2 . CH_3.$$

Nadeln: Smp. 57—59°.

α-Naphthyl-n-propylurethan

$$C_{14}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COOCH_2 . CH_2 . CH_3.$$

Lange Tafeln (aus Ligroin). Smp. 80°.

n-Propyljodid C_3H_7J. Sdp. 102,2°.

b) ***Isopropylalkohol*** $CH_3 . CHOH . CH_3$. Sdp. 82,1°. Spez. Gew. 0,7903 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. In Fuselölen. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; ist aus der wäßrigen Lösung durch Kaliumcarbonat auszusalzen. Geht durch Oxydationsmittel in Aceton und weiter in Essigsäure und Ameisensäure über. Der Benzoesäureester zerfällt beim Destillieren quantitativ in Benzoesäure und Propylen.

Phenylisopropylurethan $C_6H_5 . NH . COO . CH . (CH_3)_2$. Nadeln. Smp. 90° (?).

α-Naphthylisopropylurethan $C_{10}H_7 . NH . COO . CH . (CH_3)_2$. Lange Tafeln (aus Ligroin). Smp. 105—106°.

Isopropyljodid C_3H_7J. Sdp. 59,5° (korr.).

Eindeutige spezielle Reaktionen sind für diese Alkohole nicht bekannt. Zu ihrer Identifizierung sind außer den physikalischen Eigenschaften die Urethane und die Oxydationsprodukte heranzuziehen, bei Isopropylalkohol besonders das Aceton (siehe S. 154).

Ferner kann man sie mit rotem Phosphor und Jod in die Jodide überführen und diese durch die Siedepunkte identifizieren.

Prinzipiell dasselbe gilt für die Butylalkohole und die überwiegende Mehrzahl der höheren Alkohole.

Butylalkohole $C_4H_{10}O = C_4H_9OH$.

a) ***n-Butylalkohol*** $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$. Im Kornfuselöl. Sdp. 117°. Spez. Gew. 0,80978 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Löslich in 12 Teilen Wasser, aus der Lösung durch Chlorcalcium auszusalzen. Oxydationsprodukte: n-Butyraldehyd und n-Buttersäure.

Phenyl-n-Butylurethan

$$C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5 . NHCOO . CH_2 . (CH_2)_2 . CH_3.$$

Nadeln. Smp. 61°. Leicht löslich in Weingeist u. dgl.

α-Naphthyl-n-Butylurethan

$$C_{15}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7 . NHCOO . CH_2 . (CH_2)_2 . CH_3.$$

Tafeln (aus Ligroin). Erweicht bei 69°. Smp. 71—72°.

n-Butyljodid C_4H_9J. Sdp. 130,4—131,4° (745,4 mm).

b) ***Isobutylalkohol*** $(CH_3)_2 . CH . CH_2OH$. Im Fuselöl. Sdp. 108,15°. Spez. Gew. 0,8003 (18°).

Löslich in 10,5 Teilen Wasser (18°). Oxydation mit Chromsäure liefert außer Isobuttersäure unter anderem Essigsäure und Aceton.

Phenylisobutylurethan

$$C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . CH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Nadeln. Smp. 80°.

α-Naphthylisobutylurethan

$$C_{15}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . CO . OCH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Feine Nadeln (aus Ligroin). Smp. 103—105°.

Isobutyljodid C_4H_9J. Sdp. 120° (korr.).

c) ***Tertiärer Butylalkohol*** (Trimethylcarbinol)

$$(CH_3)_2 . COH . CH_3.$$

In Fuselölen. Rhombische Prismen oder Tafeln. Smp. 25—25,5°. Sdp. 82,9°. Spez. Gew. 0,7788 (30°).

Oxydationsprodukte (mit Chromsäure): Neben wenig Isobuttersäure unter anderem Aceton und Essigsäure.

α-Naphthyl-tert.butylurethan

$$C_{15}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7NH . COO . C . (CH_3)_3.$$

Lange Tafeln (aus Ligroin). Smp. 100—101°.

Tertiäres Butyljodid C_4H_9J. Sdp. 39°. (?)

Amylalkohole $C_5H_{12}O = C_5H_{11}OH$.

a) ***Isobutylcarbinol,*** (primärer) Isoamylalkohol

$$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2OH.$$

Im Fuselöl. Sdp. 131,6°. Spez. Gew. 0,8104 (20°). Die wäßrige Lösung (1 : 50 bei 13,5°) trübt sich bei Erwärmung auf 50°. Läßt man den Isoamylalkohol in verschlossenem Glas mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) unter bisweiligem Umschütteln stehen, so treten (am Geruche kenntlich) Isovaleriansäurealdehyd, Isovaleriansäure-isoamylester und zuletzt allein Isovaleriansäure auf (Marquardt)[1]. Gibt mit Schwefelsäure und Essigsäure erhitzt Isoamylacetat (charakteristischer Geruch).

Phenylisoamylurethan

$$C_{12}H_{17}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . CH_2 . CH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Smp. 57—58° (55°).

α-Naphthylisoamylurethan

$$C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . CH_2 . CH_2 . CH . (CH_3)_2.$$

Dünne Tafeln (aus verd. Alkohol). Smp. 67—68°.

Isoamyljodid $C_5H_{11}J$. Sdp. 152°.

b) ***Aktiver Amylalkohol*** (Methyläthyläthylalkohol)

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH-CH_2OH.$$

Im Fuselöl. Der natürlich vorkommende in der Regel linksdrehend. $[\alpha]_D = 5{,}9°$. Sdp. 128,7°. Spez. Gew. 0,83302 $\left(\frac{0°}{4°}\right)$. Gibt oxydiert d-Methyläthylessigsäure.

Phenyl-akt.-amylurethan

$$C_{12}H_{17}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . CH_2 . CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Kristalle (aus Ligroin). Smp. 30°.

α-Naphthyl-akt.-amylurethan

$$C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . CH_2 . CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Feine Nadeln (aus Ligroin). Smp. 82°.

---

[1]) Marquardt nach Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie (siehe S. 67 Anm. 2) S. 302.

c) *Tertiärer Amylalkohol* (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) $(CH_3)_2 . COH . C_2H_5$. Schlafmittel. Erstarrungspunkt $-12,5^0$. Sdp. $101,8^0$. Spez. Gew. $0,8269 \left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Löslich in 8 Teilen Wasser, mischbar in jedem Verhältnis mit Weingeist, Aether, Chloroform, Glyzerin, fetten Oelen. Gibt mit ½ ccm 1%iger Vanillinlösung und 10 ccm Schwefelsäure, die man so rasch hinzusetzt, daß sich die Flüssigkeit stark erwärmt, rubinrote Färbung auch noch in 0,25%iger Lösung (die anderen höheren Alkohole ähnlich, aber nicht mehr in so starker Verdünnung). Oxydationsprodukte: Aceton, Essigsäure, Kohlensäure.

α-Naphthyl-tert.-amylurethan

$$C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . C . (CH_3)_2 . C_2H_5.$$

Spießige Kristalle. Smp. 70—72 °.

Nachweis von tertiärem Amylalkohol neben sekundärem Isoamylalkohol [1]).

Die Lösung des Gemisches in 7 Teilen 3 n-Bromwasserstoff wird im zugeschmolzenen Rohre im siedenden Wasserbad 5 Minuten lang erhitzt. Unter diesen Bedingungen scheidet sich Trimethyläthylen ab, das so nur aus dem tertiären Alkohol entsteht. Fügt man nach Abtrennung des Kohlenwasserstoffs soviel Bromwasserstoff hinzu, daß dieser 4,5-normal wird und erhitzt 1½ Stunden wieder in obiger Weise, so wird auch aus dem sekundären Alkohol Trimethyläthylen gebildet (Michael und Zeidler) [2]).

Nachweis von sekundärem neben primärem Isoamylalkohol.

Man löst in 30 Teilen 4,5-n-Bromwasserstoff und erhitzt eine Stunde in obiger Weise. Amylenbildung zeigt die Gegenwart des sekundären Alkohols an (Michael und Zeidler) [2]).

Trennung des Propyl- von Butyl- und Amylalkohol.

100 ccm alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit 60—70 ccm Schwefelkohlenstoff und 450 ccm gesättigter Chlornatriumlösung, fügt zur Auflösung des ausgefallenen Chlornatriums etwa 50 ccm Wasser zu und schüttelt 5 Minuten kräftig. Man wiederholt die Ausschüttlung zweimal. Der Schwefelkohlenstoff enthält dann nur Butyl- und Amylalkohol (Lasserre, Allen-Marquardt) [3]).

---

[1]) Sekund. Isoamylalkohol (Methylisopropylcarbinol) = $(CH_3)_2CH . CHOH . CH_3$ siehe S. 57.

[2]) Michael u. Zeidler, Ann. Chem. **385** (1911) 264.

[3]) Allen-Marquardt, Lasserre, Ann. Chim. appl. **15**, 338; Zeitschr. f. anal. Chem. **50** (1911) 773.

Nachweis des Fuselöls (inkl. Gärungsamylalkohol) in Aethylalkohol (und Trinkbranntweinen).

Die Fuselöle sind ein je nach ihrer Herkunft verschiedenes Gemisch höherer Alkohole und anderer Substanzen. Sie enthalten unter anderem Normalpropylalkohol, Isobutylalkohol, Gärungsamylalkohol (Isobutylcarbinol, aktiven und Normalamylalkohol, Methyl-normalpropylcarbinol), weiter Furfurol, Pyridinbasen, Fettsäureester.

Der qualitative Nachweis erfolgt teils durch den Geruch, teils durch Farbreaktionen.

1. Geruchsreaktion. Man schüttelt 200 ccm des mit Wasser auf 20 % verdünnten Alkohols mit 20 ccm Chloroform aus. Letzteres darf beim Verdunsten keine fuselig riechenden Verunreinigungen hinterlassen (Uffelmann).

2. Die Farbreaktionen betreffen entweder das Furfurol oder die höheren Alkohole.

a) Furfurolreaktion nach Jorissen [1]). 10 ccm Alkohol versetzt man mit 10 Tropfen farblosem (möglichst frisch destilliertem) Anilin und 2—3 Tropfen 25 %iger Salzsäure. Anilin ruft rosarote Färbung hervor (andere Reaktionen siehe Furfurol).

b) Die Farbenreaktionen der höheren Alkohole beruhen darauf, daß sie mit konzentrierter Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe ergeben, die dann mit zugesetzten Aldehyden sich zu farbigen Produkten vereinigen (v. Fellenberg) [2]).

Derartige Reaktionen sind:

I. Eine Mischung von 5 ccm Weingeist und 2 Tropfen einer ½ %igen wäßrigen Furfurollösung wird unter Abkühlung (Temperatur nicht über 60°) mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet: Rote, allmählich in Violett übergehende Zone (Absorptionsspektrum etwa zwischen C und F) (Udranszky) [3]).

II. 10 ccm Weingeist mischt man mit 25 Tropfen einer 1 %igen weingeistigen Lösung von Salicylaldehyd und fügt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Mischung ist bei positivem Ausfall der Reaktion rötlich bis (bei 0,01 %) granatrot gefärbt (Komarowski) [4]).

---

[1]) Jorissen, Bull. Acad. Belge. [2] **50**, 108; Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1880) 2439.

[2]) v. Fellenberg, Schweiz. Mitteilungen a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene **1** (1909) 311.

[3]) Udranszky, Zeitschr. f. physiol. Chem. **13** (1888) 261.

[4]) Komarowski, Chem.-Ztg. **27** (1903) 808.

Auch andere aromatische Aldehyde, z. B. Vanillin, geben Farbreaktionen.

Derartige Reaktionen sind nur beweisend, wenn andere Körper, die in gleicher Weise reagieren, ausgeschlossen sind. Solche Substanzen sind nach v. Fellenberg[1]): Hydroaromatische Alkohole, Phenole, sämtliche Verbindungen mit Aethylenbindungen in offener Kette oder im hydroaromatischen Ring, ebenso Dreiringe wie Thujon. Negativ verhalten sich: Mehrwertige Alkohole, Alkohol- und Phenolsäuren, Phenole mit Phenolgruppen in o- oder p-Stellung; Benzolderivate mit Aethylenbindung und gleichzeitig einer Carboxylgruppe in der Seitenkette.

n-Hexylalkohol $C_6H_{14}O = CH_3(CH_2)_4 . CH_2OH$. In ätherischen Oelen der Umbelliferen (vielfach verestert), Kornfusel, Kognak. Flüssigkeit. Sdp. 157—158°. Spez. Gew. 0,8204 (20°). In Wasser wenig löslich. Geruch aromatisch. Geht bei der Oxydation in normale Capronsäure über.

Phenyl-n-hexylurethan $C_{13}H_{19}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . CH_2 . (CH_2)_4 . CH_3$. Smp. 42°. Leicht löslich in Weingeist u. dgl.

n-Hexyljodid $C_6H_{13}J$. Sdp. 180,5—181,5° (747 mm).

n-Heptylalkohol $C_7H_{16}O = CH_3(CH_2)_5 . CH_2OH$. Flüssigkeit. Smp. — 36°. Sdp. 175—176°. Spez. Gew. 0,830 (16°).

Oxydation führt zu Oenanthsäure.

α-Naphthyl-n-heptylurethan $C_{18}H_{23}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . CH_2(CH_2)_5 . CH_3$. Feine Nadeln (aus Ligroin). Smp. 62°.

n-Heptyljodid $C_7H_{15}J$. Sdp. 203,8°.

Methyl-n-amylcarbinol $C_7H_{16}O = CH_3CHOH(CH_2)_4 . CH_3$. Im Nelkenöl. Flüssigkeit. Sdp. 157—158°. Spez. Gew. 0,8344 (0°). Oxydation ergibt Methyl-n-amylketon. Sdp. 151—152°.

n-Octylalkohol $C_8H_{18}O = CH_3(CH_2)_6 . CH_2OH$. In ätherischen Oelen von Umbelliferen (meist als Ester). Flüssigkeit. Smp. —18°; Sdp. 190—192° (195,5°). Spez. Gew. 0,8278 (16°).

Phenyl-n-octylurethan $C_{15}H_{23}NO_2 = C_6H_5NH . COO . C_8H_{17}$. Farblose Prismen (aus Weingeist). Smp. 74°.

α-Naphthyl-n-octylurethan $C_{19}H_{25}NO_2 = C_{10}H_7NH . COOC_8H_{17}$. Spießige Nadeln. Smp. 66°.

n-Octyljodid $C_8H_{17}J$. Sdp. 225,5°.

d-Aethyl-n-amylcarbinol $C_8H_{18}O = C_2H_5CHOH . (CH_2)_4 . CH_3$. Im japanischen Pfefferminzöl. Flüssigkeit. Sdp. 178,5—179,5°. Spez. Gew. 0,8276 bis 0,8279 (15°). n_{D20} = 1,42755—1,42775. Smp. des sauren Phthalsäureesters $C_6H_4 . COOH . COO . C_8H_{17}$ 65,5—66°.

n-Nonylalkohol $C_9H_{20}O = CH_3(CH_2)_7CH_2OH$. Im Pomeranzenschalenöl. Flüssigkeit. Smp. — 5°. Sdp. 213°. Spez. Gew. 0,8415 $\left(\frac{0°}{4°}\right)$. Geruch ähnlich dem Citronellöl. Oxydation ergibt Pelargonsäure.

Phenyl-n-nonylurethan $C_{16}H_{25}NO_2 = C_6H_5NH . COOC_9H_{19}$. Smp. 62—64° (59°).

n-Nonyljodid $C_9H_{19}J$. Sdp. 117° (15 mm).

---

[1]) v. Fellenberg, l. c.

Methyl-n-heptylcarbinol $C_9H_{20}O = CH_3.CHOH.(CH_2)_6.CH_3$. Im Nelken- und algerischen Rautenöl, als l-Form im Rautenöl, als d-Form im ätherischen Kokosöl. Flüssigkeit. Sdp. 195—196°. Spez. Gew. 0,8399 (0°).

Ergibt bei der Oxydation Methyl-n-heptylketon.

Methylnonylcarbinol $C_{11}H_{24}O = CH_3CHOH.C_9H_{19}$. d-Form im ätherischen Kokosöl, l-Form im Rautenöl. Dickliche Flüssigkeit. Sdp. ca. 230°. Spez Gew. 0,827 $\left(\frac{23^0}{4^0}\right)$. $[\alpha]_D$ (der l-Form) = — 6° 12′. $n_{D25} = 1,4336$.

Cetylalkohol (Palmitylalkohol, Aethal, Hexadecylalkohol) $C_{16}H_{34}O = C_{16}H_{33}OH$. Im Walrat als Ester der Palmitinsäure.

Blättchen (aus Weingeist). Smp. 49—49,5°. Sdp. 344° (760 mm); 189,5° (15 mm). Spez. Gew. 0,8176 $\left(\text{im flüssigen Zustand } \frac{49{,}5^0}{4^0}\right)$.

Nicht in Wasser löslich, leicht in Aether und heißem Weingeist.

Gibt bei der Oxydation (auch beim Schmelzen mit Natronkalk) Palmitinsäure.

Phenylcetylurethan $C_{23}H_{39}NO_2 = C_6H_5.NH.COO.C_{16}H_{33}$. Blättchen (aus Weingeist). Smp. 73°.

α-Naphthylcetylurethan

$C_{27}H_{41}NO_2 = C_{10}H_7.NH.COO.C_{16}H_{33}$.

Feine Nadeln. Smp. 81—82°.

Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$. Sdp. 128°.

Carnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O = C_{24}H_{49}OH$. Im Wollfett. Smp. 68—69°. Leicht löslich in Weingeist u. dgl. Vermag viel Wasser aufzunehmen. Ergibt bei der Oxydation (mit Kaliumbichromat und Essigsäure) Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$. Smp. 72—73°.

Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O = C_{26}H_{53}(OH)$ (vielleicht auch $C_{27}H_{56}O$). In mehreren Wachsarten, besonders (als Cerotinsäureester) im chinesischen Wachs.

Nadeln. Smp. 79°. Oxydation (durch Erhitzen mit Natronkalk) ergibt Cerotinsäure.

Melissylalkohol (Myricylalkohol) $C_{30}H_{62}O = C_{30}H_{61}OH$. In mehreren Wachsarten, besonders (als Palmitinsäureester) im Bienenwachs und (teilweise als Cerotinsäureester) im Carnaubawachs, ferner im Lorbeeröl.

Glänzende Nadeln. Smp. 88°. Schwer löslich in kaltem Weingeist u. dgl., leicht in den heißen Lösungsmitteln.

Phenylmelissylurethan $C_{37}H_{67}NO_2 = C_6H_5NHCOO.C_{30}H_{61}$. Smp. 91,5°.

B. Alkohol der Cycloparaffine.

Menthol $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}OH =$

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CHOH \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

. Im Pfefferminzöl. Farblose hexagonale Nadeln oder Säulen mit pfefferminzartigem Geruch und kühlendem Geschmack.

Smp. 43—44°. Sdp. 212°. $[\alpha]_D = -50{,}7°$ (10 %ige weingeistige Lösung). Spez. Gew. 0,890 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist u. dgl., auch in Eisessig und konzentrierter Salzsäure löslich. Sekundärer Alkohol. Erwärmt man eine weingeistige Lösung von Menthol und Benzoylperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine tiefrote Färbung. Die Flüssigkeit löst sich in Weingeist mit roter Farbe, die allmählich in Blau übergeht.

Charakteristische Derivate. 1. Phenylmenthylurethan

$$C_{17}H_{25}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . C_{10}H_{19}.$$

Seidenglänzende Nadeln (aus Weingeist). Smp. 111—112°. 2. α-Naphthylmenthylurethan $C_{21}H_{27}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . C_{10}H_{19}$. Spießförmige Kristalle. Sintert bei 124°. Schmilzt bei 128°.

3. Menthylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5COO . C_{10}H_{19}$. Durch 2- bis 3stündiges Erhitzen von Menthol und Benzoesäureanhydrid. Trimetrische Kristalle (aus Alkohol). Smp. 54,5°. $[\alpha]_D = -90{,}72$ (20%ige weingeistige Lösung).

C. Alkohole der Olefine.

Die ungesättigten Alkohole geben gleichzeitig die Reaktionen der Alkohole und die der ungesättigten Körper. Sie unterscheiden sich von ungesättigten Estern, Aethern und Kohlenwasserstoffen dadurch, daß sie Natriumbisulfit addieren, wenn man sie mit einer neutralen Lösung des Sulfits[1]) mehrere Stunden schüttelt. Geraniol,

---

[1]) Zur Darstellung des Reagens setzt man zu einer Lösung von 252 g kristallisiertem Natriumsulfit $Na_2SO_3 + 7H_2O$ in 600 g Wasser soviel einer zuvor abgekühlten Mischung von 50 g Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser, bis die Flüssigkeit Helianthin rot färbt und neutralisiert mit einigen Tropfen der Na_2SO_3-Lösung.

Linalool und Rhodinol verbinden sich (im Gegensatz zu Zimtalkohol) mit dem Bisulfit fast vollständig. Die Natriumbisulfitverbindung des Linalools hat beispielsweise die Formel $C_{10}H_{18}O \cdot 2NaHSO_3$ und ist wie die der anderen leicht in Wasser löslich (Dupont und Labaune)[1].

Vinylalkohol $C_2H_3OH = CH_2 : CHOH$. Soll nach Poleck und Thümmel[2]) die im käuflichen Aether vorkommende Verbindung sein (nach Nef ist es der Divinyläther), die folgende Reaktion gibt: Schüttelt man käuflichen Aether mit einer Mischung von 4,5 Volumen gesättigter Kaliumbikarbonatlösung und 1 Volum gesättigter Sublimatlösung, so erhält man nach einiger Zeit einen gelblichweißen Niederschlag von Vinylquecksilberoxychlorid $CH_2 : CH \cdot OHgO \cdot Hg_2Cl_2$.

Allylalkohol $C_3H_5OH = CH_2 : CH \cdot CH_2OH$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Sdp. 96,6° (korr.). E. — 50°. Spez. Gew. 0,87063 (0°); 0,8573 (15°). Leicht in Wasser löslich. Gibt mit Oxydationsmitteln wie Silberoxyd oder alkalischem Kaliumpermanganat unter anderem Acrolein (siehe dort).

α-Naphthylallylurethan

$$C_{14}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2.$$

Büschel von Tafeln (aus Ligroin). Smp. 109°.

Reaktionen: Beim Erhitzen mit Bromwasser entsteht nach Denigès[3]) zunächst Glyzerinaldehyd und beim weiteren Erhitzen mit Bromwasser Dioxyaceton. Darauf beruhen folgende Reaktionen: Erhitzt man die Flüssigkeit, die man durch Versetzen von 0,1 g Allylalkohol mit Bromwasser bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung erhält, zum Sieden, bis Entfärbung eingetreten ist und mischt je 0,4 ccm der erkalteten Flüssigkeit mit je 0,1 ccm einer 5%igen alkoholischen Lösung von Codein, Resorzin, Thymol oder β-Naphthol und 2 ccm Schwefelsäure (1,84), so erhält man mit Thymol und Codein eine violettrote, mit Resorzin eine weinrote, mit β-Naphthol eine grün fluoreszierende gelbe Färbung (Reaktionen des Glyzerinaldehyds).

Erhitzt man 2,5 ccm dieser Glyzerinaldehydlösung mit 5 ccm 0,6%igem Bromwasser 20 Minuten im siedenden Wasserbad und verjagt dann den Bromüberschuß durch Kochen, so erhält man eine Lösung von Dioxyaceton (siehe dort).

---

[1]) Dupont u. Labaune, Wiss. u. industr. Ber. von Roure-Bertrand fils [3] 7 (1913) 3; Chem. Zentralbl. **1913** II, 262.

[2]) Poleck u. Thümmel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **22** (1889) 2863.

[3]) Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] **5** (1909) 421 u. 878; Zeitschr. f. anal. Chem. **50** (1911) 305.

Citronellol (Rhodinol, Roseol, Reuniol) $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}OH = (CH_3)_2C : CH . (CH_2)_2 . CH . (CH_3) . CH_2CH_2 . OH$. In ätherischen Oelen, besonders im Rosen- und Pelargoniumöl. Rosenähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 225—226° (764 mm); 114—115° (12 bis 13 mm). Spez. Gew. ca. 0,862. Schwach links- oder rechtsdrehend. n_{D22} = ca. 1,457. Primärer Alkohol. Für die Identifizierung wichtig ist das Silbersalz der mit Phthalsäureanhydrid entstehenden Phthalestersäure $C_6H_4<^{COO : C_{10}H_{19}}_{COOH}$, mit Smp. 125—126°, ferner das Semicarbazon (Smp. 110—112°), des Citronellol-brenztraubensäureesters $CH_3COCOO . C_{10}H_{19}$. Letztere Verbindung ist auch geeignet, das Citronellol neben Geraniol nachzuweisen, da letzteres durch das zur Bildung des Esters nötige Erhitzen mit Brenztraubensäure zersetzt wird; dasselbe ist der Fall beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure, die mit Citronellol gleichfalls Ester bildet. Oxydation des Citronellols mit Bichromat und Schwefelsäure ergibt Citronellal.

Androl $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}OH$. In Wasserfenchelöl, dessen Geruch es bedingt. Sdp. 197—198°. Spez. Gew. 0,858 (15°). n_{D20} = 1,44991. Linksdrehend.

Olefinische Alkohole mit mehr als einer doppelten Bindung.

Geraniol

$C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}(OH) = (CH_3)_2C : CH(CH_2)_2C . CH_3 : CH . CH_2OH$. In ätherischen Oelen, besonders in Andropogon-, Pelargonium- und Rosenölen. Rosenartig riechende Flüssigkeit. Sdp. 229—230° (756 mm); 107° (8 mm). Spez. Gew. ca. 0,8825. n_{D15} = ca. 1,4770. Inaktiv. Primärer Alkohol, der durch Chromsäuremischung zu Citral oxydiert wird. Gibt mit wasserfreiem gepulvertem Chlorcalcium, auf 50° erwärmt, eine Verbindung $C_{10}H_{18}O . CaCl_2$, die sich beim Abkühlen auf —10° ausscheidet und mit Wasser wieder Geraniol ergibt.

Zum Nachweis sind weiter geeignet:

1. Geranyldiphenylurethan $C_{10}H_{17}OCO . N(C_6H_5)_2$. Smp. 82,2°. Entsteht durch Erwärmen von Geraniol mit Diphenylcarbaminsäurechlorid.

2. Geranylphthalestersäure $C_6H_4(COOH) . COOC_{10}H_{17}$. Smp. 47°. Bildet sich durch einstündiges Erwärmen von Geraniol mit Phthalsäureanhydrid in Benzollösung. Durch Fällung des Ammonsalzes in weingeistiger Lösung mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz $C_{18}H_{21}AgO_4$. Smp. 133°. Geraniol gibt mit wasserfreier Ameisensäure (und anderen Säuren) erhitzt Terpinen.

Zum Nachweis von Geraniol neben Citral

zersetzt man nach Tiemann[1]) letzteres durch Einleiten von SO_2, wobei sich unter anderem Cymol bildet, destilliert das Geraniol heraus und weist es über die Chlorcalciumverbindung oder mit einem der anderen oben genannten Derivate nach.

Zur Trennung des Geraniols von anderen Verbindungen

läßt sich häufig die Chlorcalciumverbindung heranziehen (siehe S. 79) oder auch die Phthalestersäure, die man über das dann zu verseifende Kaliumsalz reinigt.

Trennung von Geraniol und Citronellol nach Flatau und Labbé[2]).

Man stellt zunächst die Phthalsäureester dar, indem man die Lösung der Alkohole und der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid im gleichen Volumen Benzol eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge neutralisiert, noch warm zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das abgeschiedene Gemisch der Estersäuren wird in Ligroin gelöst und die Lösung auf — 5° abgekühlt, worauf sich der Geraniolester abscheidet, während die Ligroinlösung den Citronellolester beim Eindampfen hinterläßt. Verseifung der so getrennten Ester mit 5%iger weingeistiger Kalilauge ergibt dann die Alkohole, die dann wie üblich weiter gereinigt werden.

Nerol

$C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}(OH) = (CH_3)_2 . C : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : CH . CH_2OH$.
In Orangenblüten-, Petitgrain- und Rosenöl und im französischen Lavendelöl und anderen Oelen. Flüssigkeit mit Rosengeruch. Sdp. 225—227°. Spez. Gew. ca. 0,8815 (15°). Inaktiv. Primärer Alkohol. Zeigt in seinem Verhalten große Aehnlichkeit mit Geraniol, von dem es durch das Chlorcalciumverfahren getrennt wird (siehe S. 79). Beim Auswaschen mit Petroläther geht das Nerol in Lösung.

Neryldiphenylurethan $C_{23}H_{27}NO_2 = C_{10}H_{17}O . CO . N(C_6H_5)_2$. Nadeln. Smp. 52—53°.

Linalool

$C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}(OH) = (CH_3)_2C : CH . (CH_2)_2 . C . (CH_3)OH . CH : CH_2$.

---

[1]) Tiemann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 113.

[2]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126**, 725; Chem. Zentralbl. **1900** I, 882.

In ätherischen Oelen. Flüssig. Sdp. ca. 198°. Tertiärer Alkohol. Spez. Gew. 0,867 (20°) n_D = ca. 1,463. Rechts- oder linksdrehend. Stärkste beobachtete Drehung $[\alpha]_D = -20,7°$. Wird durch längeres Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid zerstört. Gibt mit Essigsäureanhydrid erhitzt nach der Verseifung Terpineol (siehe dort) mit entgegengesetztem Drehungsvermögen.

Für den Nachweis sind außer letzterer Eigenschaft wichtig: 1. Linalylphenylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5NH . COOC_{10}H_{17}$. Smp. 65—66°. 2. Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure ergibt Citral (siehe dort).

D. Olefinische Sesquiterpenalkohole.

Nerolidol $C_{15}H_{25}OH$. Im Orangenblütenöl und anderen ätherischen Oelen. Flüssigkeit. Sdp. 276—277°. Spez. Gew. 0,880. $[\alpha]_D = +13° 32'$.

Farnesol $C_{15}H_{25}OH$. In ätherischen Oelen vieler wohlriechender Blüten, unter anderem von Linden- und Akazienblüten, reichlicher in den Moschuskörnern (von Hibiscus Abelmoschus L.). Farblose Flüssigkeit. Sdp. 160° (10 mm). Spez. Gew. 0,885 (18°). $n_D = 1,48809$. Addiert 6 Atome Brom. Geht durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure in Farnesal $C_{15}H_{24}O$ über, einen Aldehyd mit Semicarbazon $C_{15}H_{24} : N . NH . CONH_2$. Smp. 133—135°.

E. Alkohole der cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

1. Alkohole $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}OH$.

a) Monocyclisch. Beispiel:

```
         CH3   CH3
            \ /
            COH
             |
             CH
            /  \
       H2C|     |CH2
       H2C|     |CH
            \  //
             C
             |
             CH3
```

α-Terpineol

α-Terpineol = Δ^1-p-Menthenol (8) $C_{10}H_{18}O$. In ätherischen Oelen und im flüssigen Terpineol des Handels. Kommt rechts- und linksdrehend, sowie inaktiv vor. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D = -117,5°$.

Eigenschaften des inaktiven Terpineols: Kristalle. Smp. 35°. Sdp. 217—218°.

Spez. Gew. ca. 0,938 (15°). $n_{D_{20}}$ = ca. 0,1481. Leicht löslich in Weingeist u. dgl.

Tertiärer Alkohol. Charakteristische Derivate. 1. Terpineolphenylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . C_{10}H_{17}$. Smp. 113°. 2. Terpineolnitritrolpiperidid

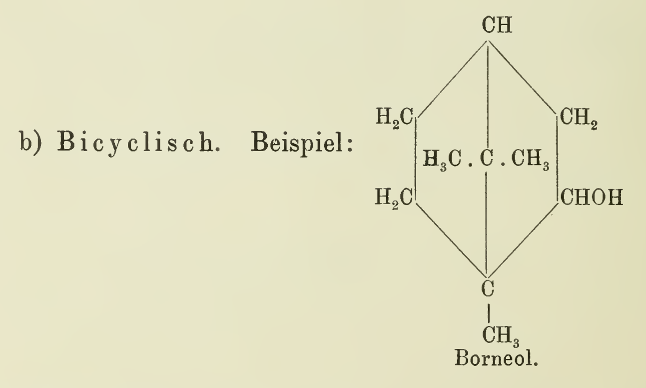
$$C_{15}H_{28}N_2O_2 = C_{10}H_{17}O(NOH) . N . C_5H_{10}.$$

Aus Piperidin und dem Nitrosochlorid. Prismen. Smp. 159—160° für die inaktive Verbindung, 151—152° für die aktive. 3. Terpineolnitrolanilin $C_{16}H_{24}N_2O_2 = C_{10}H_{17}O(NOH) . NH . C_6H_5$. Smp. 155—156°. 4. α-Naphthylurethan $C_{21}H_{25}NO_2 = C_{10}H_7NH . COO . C_{10}H_{17}$. Feine Nädelchen (aus heißem Aceton). Erweicht bei 148°. Smp. 151—152°.

Zum Nachweis dient ferner das i-Limonendijodhydrat $C_{10}H_{18}J_2$, das sehr rasch entsteht, wenn man Terpineol mit Jodwasserstoffsäure durchschüttelt. Rhombische Kristalle, Smp. 77°, oder monokline, Smp. 78—79°.

β-***Terpineol*** = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (1) $C_{10}H_{18}O$. Ist im flüssigen Handelsterpineol enthalten. Kristalle. Smp. 32—33°. Sdp. 209—210° (752 mm). Spez. Gew. 0,919 (20°). $n_{D_{20}} = 1{,}4747$. Inaktiv. Tertiärer Alkohol. Phenylurethan: Smp. 85°.

Dihydrocarveol = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthenol (2) $C_{10}H_{18}O$. Im Kümmelöl. Sdp. 100 bis 102° (7—8 mm). Spez. Gew. 0,9368 (15 mm). $[\alpha]_D = -6° 14'$. $n_D = 1{,}48364$. Phenylurethane: Smp. des aktiven 87°, des inaktiven 93°.



Borneol.

Borneol $C_{10}H_{18}O$. Als d-Form im Borneolkampfer, als d- und l-Form in vielen ätherischen Oelen. Hexagonale Kristalle mit negativer Doppelbrechung. Smp. 203—204°. Sdp. 212°. $[\alpha]_D = \pm$ ca. 38. Riecht nach Kampfer und Pfeffer. Schmeckt brennend. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist u. dgl. Löslich in 1½—2 Teilen Benzol (20°), 2½ Teilen Petroläther (20°). Sekundärer Alkohol. Wird durch Chromsäure zu Kampfer oxydiert (siehe dort).

Charakteristische Derivate: 1. Bornylphenylurethan

$$C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5 . NH . COO . C_{10}H_{17}.$$

Nadeln. Smp. 138—139°; schwer löslich in kaltem Weingeist und Ligroin. 2. Bornyl-α-naphthylurethan

$$C_{21}H_{25}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . C_{10}H_{17}.$$

Prismen (Ligroin). Smp. 132°. 3. Bornylacetat

$$C_{12}H_{20}O_2 = CH_3COO . C_{10}H_{17}.$$

Durch Erhitzen von 3 Teilen Borneol mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid auf 150°. Kristalle (razemisches ist flüssig). Smp. 29°. Sdp. 106 bis 107° (15 mm).

Isoborneol $C_{10}H_{18}O$. Hexagonale Kristalle mit positiver Doppelbrechung. Smp. 212° (im zugeschmolzenen Rohr). Sehr leicht sublimierbar.

Existiert in d- und l-Form. $[\alpha]_D = \pm 33°$ (in Weingeist).

Löslich in 2½—3 Teilen Benzol (0°), 1½—2 Teilen Benzol (20°), 4—4½ Teilen Petroläther (0°), 2½ Teilen Petroläther (20°). Wird durch Chromsäure zu Kampfer oxydiert und zwar die d-Form zu l-Kampfer und umgekehrt. Derivate: 1. Isobornylphenylurethan. Smp. 138—139°. 2. Isobornyl-α-naphthylurethan. Prismen (aus Alkohol). Smp. 129°. 3. Isobornylacetat. Flüssig. Sdp. 107° (13 mm).

Unterscheidung von Borneol und Isoborneol.

Außer den Unterschieden in den aufgeführten Derivaten und in dem Verhalten gegen Benzoesäureanhydrid usw. (siehe unten) kann noch folgendes verwendet werden:

1. Verfahren von A. Hesse[1]). Je 0,25 g wird mit 2 ccm einer Mischung von 20% konzentrierter Schwefelsäure mit 80% Methylalkohol ¼—½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. War es Isoborneol, so trübt sich die Flüssigkeit beim Abkühlen unter Abscheidung des flüssigen Isobornylmethyläthers, mit Borneol bleibt die Lösung klar. Zusatz von Wasser fällt bei Isoborneol ein Oel, bei Borneol Kristalle (des nur wenig veränderten Ausgangsproduktes). Beide Körper müssen ziemlich rein, insbesondere nicht durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt sein.

2. Verfahren von Tschugajeff[2]). Borneol gibt mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte sofort oder nach einiger Zeit reichliche Entwicklung von nitrosen Gasen, Isoborneol nicht. Durch Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man bei Borneol Kristalle von Kampfer, bei Isoborneol ein dickes Oel.

---

[1]) A. Hesse, Ber. d. deutchen chem. Gesellsch. **39** (1906) 1144.

[2]) Tschugajeff, Chem.-Ztg. **26** (1902) 1224.

Trennung des Borneols vom Isoborneol.

1. Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid (Benzoesäure, Stearinsäure) wird Isoborneol in Kampfen übergeführt, Borneol verestert. Aus dem Ester kann nach Abtrennung des Kohlenwasserstoffs (fraktioniert destillieren) der Alkohol durch Verseifung wiedergewonnen werden.

2. Die Derivate des Borneols sind durchgehends schwerer löslich als die des Isoborneols, so daß Trennung durch Lösungsmittel erfolgen kann.

Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$. Im Wermutöl. Flüssigkeit. Sdp. ca. 210°. Spez. Gew. 0,9210 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $[\alpha]_D$ ca. + 60°. Sekundärer Alkohol. Oxydation mit Chromsäure führt zu Tanaceton (siehe dort), mit Permanganat hauptsächlich zu α-Tanacetondicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Smp. 142°.

2. Alkohole $C_{10}H_{15}OH$.

a) Monocyclisch.

Gingerol $C_{10}H_{16}O$. Im Gingergrasöl (Andropogon spec.). Flüssigkeit. Sdp. 228—229°. Spez. Gew. ca. 0,952 (15°). Drehung wechselnd. $[\alpha]_D = \pm$ ca. 12°. Gibt mit Chromsäure oxydiert den Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, mit Semicarbazon vom Smp. 198—198,5°.

b) Bicyclisch.

Sabinol $C_{10}H_{16}O$. Im ätherischen Oel von Juniperus Sabina L. und anderen. Flüssigkeit. Sdp. ca. 212—213°. Spez. Gew. 0,9432 (20°). $n_D = 1{,}488$. Gibt mit Kaliumpermanganat oxydiert α-Tanacetondicarbonsäure. Smp. 142°.

Anhang: ***Kessylalkohol*** $C_{14}H_{24}O_2$. Im japanischen Baldrianöl. Rhombische, geruchlose Kristalle. Smp. 85°. Sdp. 300—302°. Linksdrehend.

3. Sesquiterpenalkohole.

Cedrol (Cedern- oder Cypressenkampfer) $C_{15}H_{26}O$. Glänzende kristallinische Masse. Im Oel von Juniperus virginiana L. rechtsdrehend. Smp. 85—86°. Im Oel von Cupressus sempervirens L., optisch inaktiv. Smp. 86—87°. Sdp. bei beiden 290—292°. Wasserabspaltung mit Ameisensäure ergibt Cedren $C_{15}H_{24}$. Sdp. 263—264°.

Cubebenkampfer[1]) $C_{15}H_{26}O$. Bildet sich durch Autoxydation im Cubebenöl. Rhombische Kristalle. Smp. ca. 70°. Linksdrehend.

Ledumkampfer $C_{15}H_{26}O$. Im ätherischen Oel von Ledum palustre L. Prismatische Kristalle (sublimiert weiße Nadeln). Smp. 104—105°. Sdp. 282 bis 283°. In weingeistiger Lösung schwach rechtsdrehend. Geht durch wasserabspaltende Mittel in das Sesquiterpen Leden über.

---

[1]) Der echte (Laurineen-)Kampher (siehe S. 161) ist ein Keton.

Patschulikampfer $C_{15}H_{26}O$. Im ätherischen Oel von Pogostemon Patschouli Pellet. Hexagonale Prismen. Smp. 56°. Sdp. (unter Abspaltung von Wasser) 266—271°. Spez. Gew. 0,9945 $\left(\frac{70,5^0}{4^0}\right)$. $[\alpha]_{D\,70,5} = -119,65^0$. Geht leicht durch Wasserabspaltung in Patschulen (spez. Gew. 0,935) über.

Atraktylol $C_{15}H_{26}O$. Im ätherischen Oel von Atractylis ovata Thbg. Maiblumenartig riechende, bitter schmeckende Kristalle. Smp. 59°. Sdp. 290—292°. Optisch inaktiv. $n_{D20} = 1,51029—1,51101$. Wasserabspaltung ergibt ein Sesquiterpen (spez. Gew. 0,915). Die Lösung in Chloroform wird mit konzentrierter Schwefelsäure erst rotbraun, dann violett.

Guajol (Champacol) $C_{15}H_{26}O$. Im ätherischen Oel der Hölzer von Guajacum officinale, G. sanctum und Bulnesia Sarmienti L. Prismen. Smp. 91°. Sdp. 288°.

Maticokampfer $C_{15}H_{26}O$. In Blättern südamerikanischer Piperarten. Hexagonale Kristalle. Smp. 94°. $[\alpha]_D = -28,73^0$ (in Chloroform). Gibt bei 1—2stündigem Kochen mit 50%iger Schwefelsäure ein blaues Sesquiterpen.

Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$. Aus dem ätherischen Oel von Eucalyptus globulus L. Glänzende Nadeln. Smp. 88,5°. Sdp. 283° (755 mm). $[\alpha]_D = -35^0\,29'$ (in 12%iger Chloroformlösung).

Santalole $C_{15}H_{24}O$. Im ätherischen Oel von Santalum album L. Flüssigkeiten.

α-Santalol. Sdp. 300—301°. Spez. Gew. 0,9854 $\left(\frac{0^0}{0^0}\right)$. $\alpha_D = -1,2^0$.

β-Santalol. Sdp. 309—310°. Spez. Gew. 0,9868 $\left(\frac{0^0}{0^0}\right)$. $\alpha_D = -56^0$.

Betulol $C_{15}H_{24}O$. Im ätherischen Oel von Birkenknospen. Sdp. 284—288° (743 mm), unter teilweiser Zersetzung. Spez. Gew. 0,975 (15°). $[\alpha]_D = -35^0$. Zähflüssig.

F. Alkohole der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

a) Mit gesättigter Seitenkette.

Benzylalkohol $C_7H_8O = C_7H_7OH = C_6H_5 . CH_2OH$. In ätherischen Oelen und im Perubalsam, Tolubalsam und Styrax, meist verestert. Feinriechende Flüssigkeit. Sdp. 204,7° (korr.). Spez. Gew. 1,0628 (0°), 1,0500 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Optisch inaktiv. Leicht in 70%igem Weingeist löslich. Gibt kristallinische Chlorcalciumverbindung. Oxydation, auch schon mit verdünnter Salpetersäure, ergibt Benzaldehyd (siehe dort). Charakteristische Derivate: 1. Benzylphenylurethan

$$C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5NH . COO . CH_2 . C_6H_5.$$

Smp. 78°. 2. Benzylphthalestersäure

$$C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4<{COOH \atop COO.CH_2 . C_6H_5}.$$

Prismen (aus Benzol). Smp. 106—107°. 3. Semicarbazon des Brenztraubensäurebenzylesters

$C_{11}H_{13}O_3N_3 = NH_2CO . NH . N : C(CH_3)COO . CH_2 . C_6H_5$.

Smp. 176°.

Phenyläthylalkohol $C_8H_{10}O = C_8H_9OH = C_6H_5 . CH_2 . CH_2OH$. In ätherischen Oelen (Rosen, Orangenblüten u. a.). Flüssig. Sdp. ca. 220°. Spez. Gew. 1,0235 (15°). Optisch inaktiv. Chromsäureoxydation ergibt Phenylacetaldehyd (siehe S. 134), Bichromat und verdünnte Schwefelsäure den Phenylessigsäureester des Phenyläthylalkohols $C_6H_5 . CH_2 . COO . CH_2 . CH_2C_6H_5$. Smp. 28°.

Charakteristische Derivate: 1. Phenylurethan $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5NH . COO . CH_2 . CH_2C_6H_5$. Smp. 79—80°.

2. Diphenylurethan

$C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2N . COO . CH_2 . CH_2C_6H_5$.

Smp. 99—100°.

Phenylpropylalkohol $C_9H_{11}OH = C_6H_5(CH_2)_2CH_2OH$. Im Styrax und weißen Perubalsam. Flüssigkeit. Sdp. 235°. Spez. Gew. 1,008 (18°). Oxydation mit Chromsäure-Eisessig führt zu Hydrozimtsäure $C_6H_5(CH_2)_2COOH$. Smp. 48,7°.

Tyrosol (p-Oxyphenyläthylalkohol) $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2 . CH_2OH\ (4)}$. Stoffwechselprodukt der Hefe. Farblose glänzende Nädelchen und Stäbchen von rhombischem Habitus. Smp. 93°. Sdp. 310°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether u. dgl., schwer in Ligroin. Geschmack stark bitter. Reaktion gegen Lackmus und Phenol-phthalein neutral. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung.

Dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4<^{O . C_6H_5CO}_{CH_2 . CH_2 . O . C_6H_5CO}$. Aus Tyrosol mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Weiße verfilzte Nädelchen. Smp. 111°.

Reaktionen: 1. Bei gelindem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

2. In wäßriger Lösung mit Eisenchlorid indigoblau.

3. Millons Reagens in der Kälte Rotfärbung, rascher beim Erhitzen; Rotfärbung auch mit Diazobenzolsulfosäure.

Unterscheidung des Tyrosols gegenüber Tyrosin (F. Ehrlich)[1].

Tyrosol gibt die Piriasche Reaktion (siehe S. 631) nicht, dagegen die Denigès-Mörnersche Reaktion (siehe ebenda). Verdünnt man die dabei entstandene gelbgrüne Lösung mit viel Wasser, so entsteht ein grasgrüner Niederschlag; Filtrat farblos. Tyrosin liefert unter denselben Bedingungen eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag gibt. Wäßrige Tyrosollösungen färben frische Rüben- und Kartoffelschnitte bald rosa, (bei Tyrosin tritt Schwarzfärbung ein).

---

[1]) F. Ehrlich, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **44** (1911) 139.

b) Mit ungesättigter Seitenkette.

Zimtalkohol (Styrylalkohol, Cinnamylalkohol) $C_9H_{10}O = C_9H_9OH = C_6H_5 . CH : CH . CH_2OH$. In Styrax, Perubalsam u. dgl.

Dünne, hyazinthenähnlich riechende Nadeln. Smp. 33°. Sdp. 257,5° (korr.). Spez. Gew. 1,044 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Leicht in 70%igem Weingeist löslich. Läßt sich je nach den Bedingungen zu Zimtaldehyd, Zimtsäure, Benzoesäure oxydieren.

Charakteristische Derivate: 1. Diphenylurethan $C_{22}H_{19}NO_2 = (C_6H_5)_2N . COO . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). Smp. 97—98°; 2. (weniger charakteristisch) Phenylurethan $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5NH . COO . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$. Filzige Nadeln (aus Petroläther). Smp. 90—91,5°. 3. α-Naphthylurethan $C_{20}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COO . CH_2 . CH : CH . C_6H_5$.

Prismatische Nadeln (aus siedendem Ligroin). Smp. 119—120°.

Sterine.

a) Tierische Sterine.

Cholesterin $C_{27}H_{46}O = C_{27}H_{45}OH$. In Gallensteinen und vielen tierischen Organen. Feine wasserfreie Nadeln (aus Aether) oder durchsichtige Tafeln + H_2O (aus Weingeist), die sich fettig anfühlen. Smp. (des vakuumtrockenen) 148,5°. Spez. Gew. 1,046. $[\alpha]_D = -31,12^0$ (in ätherischer Lösung). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Lösungen von Seife und gallensauren Alkalisalzen. Schwer löslich in kaltem Eisessig und Weingeist, in kochendem absolutem Alkohol 1 : 9. Leicht löslich in Benzol, Aether (1 : 3,9), Chloroform (1 : 6,6), Schwefelkohlenstoff, Pyridin, schwerer in Aceton und Petroläther.

Sekundärer Alkohol.

Charakteristische Derivate:

1. Cholesterindibromid $C_{27}H_{46}OBr_2$. Man löst in einem kleinen Röhrchen in möglichst wenig Aether und versetzt mit einer Bromeisessigmischung (5 g Brom in 100 g Eisessig) bis zur bleibenden Braunfärbung. Das Dibromid beginnt sich sofort auszuscheiden. Lange Nadeln. Smp. 124—125° (Windaus)[1]).

2. Cholesterinacetat $C_{29}H_{48}O_2 = CH_3COO . C_{27}H_{45}$. Durch Kochen von Cholesterin mit der 1½fachen Menge Essigsäureanhydrid. Kleine

---

[1]) Windaus, Chem.-Ztg. **30** (1906) 1011.

Nadeln. Smp. 114,3—114,8° (korr.). Kaum in kaltem und schwer in siedendem Weingeist löslich.

3. Digitonincholesterid $C_{82}H_{140}O_{29} = C_{27}H_{46}O \cdot C_{55}H_{94}O_{28}$ (+ Kristallwasser) (Windaus)[1]). Eine Lösung von 1 g Digitonin in 100 ccm 90%igem Weingeist und eine Lösung von 0,4 g Cholesterin in 60 ccm 95%igem Weingeist werden (am besten heiß) zusammengegeben. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Aus 120 ccm Methylalkohol und wenig Wasser umzukristallisieren[2]). Rosetten von Nadeln, die ohne Schmelzpunkt sich über 240° allmählich zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Aceton, Aether, Essigäther, Benzol, schwer in Methylalkohol und Weingeist, leicht in Pyridin löslich. Das Digitonincholesterid dissoziiert in der Hitze; heißes Xylol löst das Cholesterin heraus (Windaus). Die Reaktion ist noch wahrzunehmen mit der Lösung von 0,1 mg Cholesterin in 1 ccm 90%igem Weingeist und einigen Tropfen einer 1%igen weingeistigen Digitoninlösung.

4. Cholesterinbenzoat $C_{34}H_{50}O_2 = C_6H_5COO \cdot C_{27}H_{45}$. Durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Rechteckige dicke Tafeln (aus Aether). Smp. 150—151°. Fast unlöslich in siedendem Weingeist.

5. Cholesterin-α-Naphthylurethan

$$C_{38}H_{53}NO_2 = C_{10}H_7NH \cdot COOC_{27}H_{45}.$$

Tafelförmige Gebilde (aus Aether). Erweicht bei 172°. Smp. 175 bis 176°.

Farbenreaktionen.

Cholesterin gibt eine große Zahl von Farbenreaktionen, die aber in gleicher oder ähnlicher Weise auch mit anderen Körpern eintreten, z. B. Phytosterinen, Terpenen und deren Derivaten, Harzalkoholen, höheren Kohlenwasserstoffen usw., so daß sie nur mit Vorsicht als Beweismittel für das Vorhandensein von Cholesterin benützt werden dürfen.

1. Die Lösung von ein wenig Cholesterin in Chloroform schüttelt man mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure durch. Die Chloroformlösung färbt sich blutrot, schließlich über Kirschrot purpurn; die Schwefelsäure zeigt grüne Fluoreszenz (Hager-Salkowsky)[3]).

---

[1]) Windaus, Ber. d. deutschen Gesellsch. **42** (1909) 240.

[2]) Die Herstellung der Digitoninverbindung kann allgemein zur Isolierung von Sterinen dienen (Windaus).

[3]) Salkowsky, Arch. d. ges. Physiol. **6** (1872) 207.

2. Fügt man zu der Lösung von Cholesterin in 20 ccm Chloroform 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure, so geht die Flüssigkeit über Rosenrot, Violett, Blau in Dunkelgrün über (Liebermann-Burchard)[1]).

3. a) Eine Lösung von Cholesterin in Eisessig wird mit Acetylchlorid und wasserfreiem Zinkchlorid etwa 5 Minuten erhitzt: Eosinrote Färbung mit grünlichgelber Fluoreszenz (Empfindlichkeit 1:80000) (Tschugajeff)[2]).

b) Bringt man zu geschmolzener, in einem kleinen Reagenzglas befindlicher Trichloressigsäure ein wenig Cholesterin, so tritt eine hellrosa bis himbeerrote, sich bald ändernde Färbung auf (Tschugajeff[2]).

4. Cholesterin (völlig trocken) mit einigen Tropfen Propionsäureanhydrid über kleiner Flamme geschmolzen, geht beim Abkühlen über Violett, Blaugrün, Orange in Kupferrot über (Obermüller)[3]).

5. Die Lösung von einigen Milligramm Cholesterin in 2—3 ccm Eisessig wird mit einigen Körnchen Benzoylperoxyd 1—2mal aufgekocht. In die abgekühlte Lösung läßt man 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure fallen, die sich am Boden des Reagenzglases sofort blauviolett oder blaugrün färbt. Durchgeschüttelt färbt sich das Gemisch entweder violettrot und bald darauf schön blau mit violetter Durchsicht, und erst nach sehr langem Stehen rein grün oder (je nach der Menge des an der Reaktion beteiligten Benzoylsuperoxyds) es tritt sofort eine rein grüne Farbe auf. Spektrum zwischen C und d (Lifschütz)[4]).

Nachweis von Cholesterin in Fetten.

Man verseift und trennt durch ein geeignetes Lösungsmittel (gewöhnlich Aether oder Petroläther) das Cholesterin von der Seife.

a) Verfahren von A. Bömer[5]). 100 g Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 1—1½ Liter Inhalt auf dem Wasserbad geschmolzen und mit 200 ccm weingeistiger Kalilauge (200 g KOH in 1 Liter 70%igem Weingeist) auf kochendem Wasserbad am Rückflußkühler verseift. Man schüttelt häufig und kräftig um, bis

---

[1]) Liebermann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **18** (1885) 1804; Burchard, Diss. Rostock 1889; Chem. Zentralbl. **1890** I, 25.

[2]) Tschugajeff, Chem.-Ztg. **24** (1900) 542.

[3]) Obermüller, Zeitschr. f. physiol. Chem. **15** (1891) 41.

[4]) Lifschütz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 252.

[5]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **1** (1898) 21.

der Kolbeninhalt klar geworden ist und erwärmt dann noch $^1/_2$ bis 1 Stunde unter bisweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade.

Die noch warme Seifenlösung wird in einen mit 300 ccm Wasser versehenen Scheidetrichter (von etwa 2 Liter Inhalt) gegeben und der Rest im Kolben mit 300 ccm Wasser in denselben Scheidetrichter gespült. Nach genügender Abkühlung schüttelt man mit 800 ccm Aether $^1/_2$—1 Minute kräftig durch und trennt den Aether nach der Entmischung der beiden Schichten ab. Man wiederholt das Ausschütteln noch 2—3mal mit 300—400 ccm Aether, filtriert die ätherische Lösung (zur Entfernung von Seifenlösung) und destilliert den Aether unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen aus einem Erlenmeyerkolben ab. Den im Kolben noch befindlichen Weingeist verjagt man, indem man den Kolben ins kochende Wasserbad eintaucht und Luft einbläst. Der Rückstand wird zur Verseifung noch vorhandenen Fettes nochmals mit 10 ccm derselben Kalilauge (siehe oben) 5 bis 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, der Kolben wieder in einen Scheidetrichter entleert, mit 20—30 ccm Wasser nachgespült und der Inhalt des Scheidetrichters nach dem Erkalten 2mal mit 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Nach Abtrennung der wäßrig-weingeistigen Schicht wäscht man die Aetherlösung 3mal mit je 10 ccm Wasser, filtriert (zur Entfernung von Wasser) in ein kleines Becherglas und läßt den Aether verdunsten. Der Rückstand enthält das Cholesterin, das dann durch seine physikalischen Eigenschaften, Farbenreaktionen und Derivate leicht nachzuweisen ist.

Ueber eine Modifikation dieses Verfahrens siehe Heiduschka und Gloth, Pharmazeutische Zentralhalle **50** (1909) 333.

b) Verfahren von Allen und Thomson) (nach Lewkowitsch)[1]. 10 g der Probe werden in einer Porzellanschale von etwa 13 cm Durchmesser mit 50 ccm einer 8%igen alkoholischen Natriumhydratlösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren verseift, bis die Seife zu schäumen beginnt; alsdann werden 15 ccm Alkohol zugesetzt, worin die Seife unter Erwärmen aufgelöst wird. 5 g Natriumbicarbonat werden hierauf in die Masse eingerührt (um den Ueberschuß an Natriumhydrat in Carbonat zu verwandeln) und 50—70 g geglühten Seesandes zugesetzt. Man trocknet etwa 20 Minuten lang im Wasserschrank, führt die Masse in einen Soxhletapparat über und extrahiert mit Petroleumäther, der unterhalb 80°

---

[1]) Allen u. Thomson nach Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Oele usw. (Braunschweig 1905 bei F. Vieweg u. Sohn) I, S. 323.

siedet. Der Petroleumäther wird schließlich abdestilliert (und der Rückstand gewogen).

Trennung des Cholesterins von Fettsäuren.

Man neutralisiert die weingeistige Lösung des Gemisches mit weingeistiger Aetznatronlösung und verfährt dann weiter wie in dem Verfahren von Allen und Thomson, oder aber man fällt nach Vertreibung des größten Teils des Weingeistes und Zusatz von Wasser mit einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid, filtriert das ausgefallene Gemisch von Kalkseife und Cholesterin, wäscht aus und trocknet und zieht es nach möglichst feiner Pulverung mit Petroläther aus, welcher das Cholesterin herauslöst.

Trennung des Cholesterins von höheren aliphatischen Alkoholen.

Man erhitzt mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 1—2 Stunden, gießt die entstandenen Essigsäureester in Wasser und kocht die Ausscheidungen zur Entfernung des Essigsäureanhydrids 2—3mal mit Wasser aus. Zuletzt kristallisiert man aus Weingeist. Der Cholesterinester ist viel schwerer löslich und scheidet sich leicht zum größten Teil beim Erkalten wieder aus. Die in Lösung bleibenden Ester der Fettalkohole bringt man durch Wasser zur Abscheidung (Benedikt-Ulzer)[1]. Durch Verseifung mit weingeistiger Kalilauge gewinnt man die Alkohole zurück.

Trennung des Cholesterins von Paraffinen (vgl. S. 14).

Trennung des Cholesterins von Cholesterinestern.

1. Durch Anwendung von Acetessigester oder Weingeist, worin die Ester schwerer löslich sind als das Cholesterin (nur bei Abwesenheit von Fett zu verwenden).

2. Durch Anwendung von Digitonin (siehe oben), das nur mit dem freien Cholesterin sich verbindet (Windaus)[2].

Die Unterscheidung von Cholesterin und Cholesterinestern soll sich nach E. Salkowski[3]) auf folgende Reaktion begründen lassen. Man streut die Kristalle in eine Lösung von 5 Teilen Schwefelsäure, 1 Teil Wasser

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten (5. Aufl., Berlin 1908, bei Julius Springer, Berlin) S. 229.

[2]) Windaus, l. c. S. 88 Anm. 1.

[3]) E. Salkowski, Arbeiten a. d. pathol. Institut Berlin; Zeitschr. f. anal. Chem. 47 (1908) 76.

und 1 g Jodjodkaliumlösung (1 g Jod, 2 g Jodkalium, 100 g Wasser). Cholesterin färbt sich bald blau oder blaugrün, nach 24 Stunden blau, während die Ester zunächst rote oder violette Färbung hervorrufen, die erst nach 24 Stunden schmutziggrünlich bis bläulich wird.

Isocholesterin $C_{27}H_{46}O$ oder $C_{26}H_{44}O$. Im Wollfett und im Afrika-Rubber. Feine Nadeln. Smp. 137—138° [1]). $[\alpha]_D = +60°$ (in ätherischer Lösung). Also rechtsdrehend, während Cholesterin nach links dreht.

Schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich, aus dem es sich beim Abkühlen als gelatinöse Masse abscheidet. Leicht löslich in Petroläther und Aether. Die Farbenreaktionen sind zum Teil dieselben wie die des Cholesterins; abweichend verhält sich die Liebermann-Burchardsche Reaktion: Löst man Isocholesterin in Chloroform, gibt dann Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine erst gelbe, dann rotgelbe Färbung mit grüner Fluoreszenz. Empfindlichkeit 1 mg.

Isocholesterinacetat [2]). Kristallisiert nicht (wohl infolge von Verunreinigungen).

Isocholesterinbenzoat. Kristallinisches Pulver aus feinen Nadeln. Smp. 194—195°. Schwer in Weingeist, leicht in heißem Aceton und Aether löslich.

Trennung von Cholesterin und Isocholesterin.

Man stellt die Benzoate dar (siehe Cholesterinbenzoat). Die zunächst wiederholt mit Alkohol (zur Entfernung von Benzoesäure und deren Anhydrid) ausgekochte Masse wird aus Aether kristallisiert. Das Kristallpulver des Isocholesterinbenzoats muß durch Abschlämmen von den Tafeln des Cholesterinbenzoats getrennt werden. Dann Verseifung der beiden Ester.

Koprosterin $C_{27}H_{48}O = C_{27}H_{47}OH$. In Fäzes. Feine Nadeln. Smp. 95—96°. Löst sich in kaltem absolutem Alkohol, leichter in Aether, Chloroform, Benzol. $[\alpha]_D = +24°$. Obermüllers Reaktion (siehe S. 89) negativ.

b) Pflanzliche Sterine (Phytosterine).

Die pflanzlichen Sterine entsprechen in ihren allgemeinen Eigenschaften dem Cholesterin. Auch die Farbenreaktionen sind (mit Aus-

---

[1]) Isocholesterin aus Afrika-Rubber hat den Smp. 141°; der niedrigere des Wollfettpräparates ist wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen.

[2]) Isocholesterinacetat aus Afrika-Rubber. Smp. 134°.

nahme vielleicht derjenigen der Pilzsterine) dieselben oder sehr ähnliche. Ebenso gilt für ihren Nachweis und die Trennung von anderen Verbindungen das bei Cholesterin mitgeteilte.

Nachweis von Phytosterinen neben Cholesterin.

Da Phytosterine nur in Vegetabilien, Cholesterine nur in tierischem Material vorkommen, so läßt sich durch den Nachweis von Phytosterinen neben Cholesterin der Nachweis führen, daß ein tierisches Fett mit Pflanzenfett vermischt ist.

1. Verfahren von Bömer[1]). Die vom Aether zurückgelassene Masse (siehe S. 89 Nachweis von Cholesterin in Fetten) führt man nach Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol in ein kleines Kristallisationsschälchen mit flachem Boden über, läßt kristallisieren und prüft zunächst die Kristallform[2]). Dann vertreibt man den Alkohol auf dem Wasserbad und acetyliert, indem man mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid in dem mit einem Uhrglas bedeckten Schälchen auf dem Drahtnetz etwa 1/4 Minute zum Sieden erhitzt. Das restierende Essigsäureanhydrid verdampft man auf dem Wasserbad, löst in 10—25 ccm absolutem Alkohol, entfärbt mit ein wenig Tierkohle, filtriert, wäscht das Filter mit heißem absolutem Alkohol aus und läßt kristallisieren, indem man bis zum Erkalten der Flüssigkeit mit einem Uhrglas bedeckt hält.

Wenn nach Verdunsten der Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeit der größte Teil des Esters auskristallisiert ist, filtriert man ab, bringt das in der Schale Befindliche mit Spätelchen und Nachspülen von 2—3 ccm 95 %igem Weingeist aufs Filter und dieses auf einen Tonteller. Die so möglichst von der Lauge befreiten Kristalle führt man wieder in das Kristallisationsschälchen zurück, löst wieder in wenig Alkohol und läßt wieder wie oben kristallisieren. Das Auskristallisierende wird wie oben weiter behandelt und das Umkristallisieren möglichst oft fortgesetzt, gleichzeitig aber der Schmelzpunkt des jeweils Ausfallenden bestimmt. Da die Essigsäureester der Phytosterine in Weingeist schwerer löslich sind, als der des Cholesterins es ist, so reichern sich die ersten Kristallisationen an Phytosterinester an, die sich dann durch ihren höheren Schmelzpunkt (125,6—137°, korr.)

[1]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 865, 1070. (Gegen das Verfahren sind neuerdings Einwände erhoben worden.)

[2]) Cholesterin kristallisiert aus Alkohol in dünnen Platten, häufig mit einspringenden Winkeln, die Phytosterine meist in Nadeln, die stern- oder büschelförmige Anordnung zeigen.

von dem Cholesterinacetat, Smp. 114,3—114,8° (korr.), unterscheiden. Schmilzt die letzte Kristallisation bei 117° oder höher, so ist nach Bömer Phytosterinacetat zugegen.

2. Verfahren von Windaus. Noch nicht genau ausgearbeitet. Beruht darauf, daß das bei der Bromierung (siehe oben) entstehende Phytosterindibromid im Gegensatz zu dem Cholesterinderivat im Aethereisessiggemisch gelöst bleibt und aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt werden kann. Durch Behandlung der Bromide mit Zinkstaub oder Natriumamalgam können die Alkohole zurückgewonnen werden.

3. Verfahren von J. Marcusson und H. Schilling[1]).

Dies Verfahren ist eine Modifikation des Bömerschen unter Benutzung der Windausschen Digitoninfällung.

„50 g des zu untersuchenden Oeles oder Fettes werden heiß mit 20 ccm einer 1%igen alkoholischen (96%) Digitoninlösung 15 Minuten lang im Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen[2]) hat sich die zunächst gebildete Emulsion geklärt, wobei sich das Oel unten absetzt. Man läßt das Oel soweit als möglich ab, das in der oberen alkoholischen Schicht flockig ausgeschiedene Digitonid schüttelt man im Scheidetrichter mit 50—100 ccm Aether durch; dann wird filtriert und mit Aether ölfrei gewaschen. Das lufttrockene Digitonid wird verrieben und nochmals, zur Entfernung der letzten Fettreste, mit Aether ausgezogen. Dann wird mit 1½ ccm Essigsäureanhydrid ½ Stunde in einem engen Reagenzglas erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich die Acetate aus. — Die erhaltenen Acetate werden ein- bis zweimal aus Alkohol umkristallisiert und auf ihren Schmelzpunkt geprüft[3]).

Liegen feste Fette zur Untersuchung vor, so wird beim Erkalten des mit Digitoninlösung geschüttelten Materials die ganze Masse fest. Man schmilzt dann nach einigem Stehen vorsichtig auf und kann nun entweder die untere Fettschicht von dem oben befindlichen Digi-

---

[1]) Marcusson u. Schilling, Chem.-Ztg. 37 (1913) 1001.

[2]) Ist rasches Arbeiten erforderlich, so kann man nach kurzem Stehen die gesamte Masse mit Aether behandeln, das Auswaschen des Fettes erfordert dann aber mehr Lösungsmittel.

[3]) Zur Sicherstellung des Ergebnisses kann man noch den verbleibenden Rest der Acetate behufs Gewinnung der freien Alkohole mit wenig alkoholischer Kalilauge kochen. Die Alkohole scheiden sich beim Erkalten aus und können unmittelbar auf ihre Kristallform geprüft werden. Sollten bei der mikroskopischen Untersuchung die Kalisalze störend wirken, so verdampft man nach dem Verseifen zur Trockne, nimmt mit Benzol auf und untersucht den aus reinen Alkoholen bestehenden Extrakt.

tonid zunächst abtrennen, oder, falls sich der Niederschlag nicht genügend abgesetzt hat, das ganze mit Aether behandeln.“

Sitosterin $C_{27}H_{46}O$. In Roggen- und Weizenkeimlingen und vielem anderen. Weiße seideglänzende Blättchen + H_2O (aus verdünntem Alkohol) oder wasserfreie Nadeln (aus Aether). Smp. 137,5°. $[\alpha]_D = -26{,}71$. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heißem Weingeist, schwer in kaltem.

Acetat $C_{29}H_{48}O_2 = CH_3COO \cdot C_{27}H_{45}$. Smp. 127,5°.

Propionat $C_{30}H_{50}O_2 = C_2H_5COO \cdot C_{27}H_{45}$. Weiße cholesterinähnliche Blättchen. Smp. 108,5°.

Benzoat $C_{34}H_{50}O_2 = C_6H_5COO \cdot C_{27}H_{45}$. Smp. 145—145,5°.

Sitosterin aus Rüböl (vielleicht $C_{27}H_{46}O$). Vier- und sechsseitige Blättchen, oft mit unscharfer Begrenzung. Smp. 142°. $[\alpha]_D = -34^{\circ}\,20'$ (in Aether), $-36^{\circ}\,42'$ (in Chloroform). Acetat: Kurze rechteckige Prismen. Smp. 134°. Benzoat: Rechteckige Tafeln. Smp. 143°.

Stigmasterin aus Kalabarbohnen $C_{30}H_{48}O + H_2O$. Nadelbüschel. Smp. 170°. $[\alpha]_D^{21^{\circ}} = -45{,}01^{\circ}$ (in Chloroform), $-44{,}67^{\circ}$ (in Aether).

Acetat $C_{32}H_{50}O_2$. Rechteckige Blättchen. Smp. 141°.

Acetat-tetrabromid $C_{32}H_{50(52)}O_2Br_4$. Vier- und sechsseitige Blättchen (aus Chloroform-Alkohol). Sehr wenig löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton und Aether, leicht löslich in Chloroform. Zersetzung bei 211—212°.

Propionat $C_{33}H_{52}O_2$. Prismen. Smp. 122°.

Benzoat $C_{37}H_{52}O_2$. Rechteckige Tafeln. Smp. 160°. Schwer löslich in Weingeist, auch in heißem.

Trennung sitosterin- und stigmasterinartiger Phytosterine (Windaus und Hauth)[1].

20 g Acetylderivat werden in 200 ccm Aether gelöst und die Lösung mit 250 ccm Brom-Eisessiggemisch (5 g Brom in 100 ccm Eisessig) versetzt. Das Acetattetrabromid des Stigmasterins fällt aus, das Acetatdibromid des Sitosterins bleibt in Lösung. Durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig werden die Acetatbromide in die Acetate übergeführt und aus diesen durch Verseifung die Alkohole gewonnen.

Brassicasterin $C_{28}H_{46}O + H_2O$. Im Rüböl. Hexagonale Blättchen. Smp. 148°. $[\alpha]_D^{18^{\circ}} = -64^{\circ}\,25'$ (in Chloroform), $-63^{\circ}\,31'$ (in Aether). Sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Aether und noch weniger in den anderen Lösungsmitteln löslich. Acetat: Sechsseitige Tafeln. Smp. 158°. Acetattetrabromid: Rhombische Tafeln, die sich bei 209° zersetzen. Propionat: Vier- und sechsseitige Blättchen. Smp. 132°. Benzoat: Lange Nadeln. Schmelzen bei 167° zu trüber, bei 169—170° klar werdender Flüssigkeit.

Amyrine $C_{30}H_{50}O$. In Elemi- und anderen Sekreten. α-Amyrin. Lange feine Nadeln. Smp. 181—181,5°. Löslich in 21 Teilen absolutem Alkohol (19°). $[\alpha]_D^{16,7^{\circ}} = +91{,}6^{\circ}$ (ca. 4%ige Benzollösung). Acetat $C_{32}H_{52}O_2$. Blätter. Smp. 221°. Gut in Chloroform, sehr schwer in Alkohol löslich. Benzoat $C_{37}H_{54}O_2$. Prismen. Smp. 192°. Leicht in Aether, schwer in Alkohol löslich.

---

[1]) Windaus u. Hauth, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 4378.

β-Amyrin. Smp. 193—194°. Löslich in 36,4 Teilen absolutem Alkohol (19°). Leicht in Aether, Benzol, Chloroform löslich. $[\alpha]_D^{19,1^0} = + 99,8^0$ (in ca. 2%iger Benzollösung).

Euphorbon. Im Milchsaft von Euphorbiaarten (z. B. Euphorbium). Weiße, nadelförmige, geruch- und geschmacklose Kristalle. Smp. 67—68°. Leicht löslich in Weingeist, Aether u. dgl., auch Petroläther. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{15} = + 16,46^0$ (in Chloroform) oder inaktiv. Benzoat (durch Erhitzen von Benzoesäureanhydrid und Euphorbon). Smp. 128—130°. p-Nitrobenzoat. Mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin. Smp. 140°. Vgl. auch S. 836.

Lupeol $C_{26}H_{41}OH$ oder $C_{31}H_{49}OH$. In Samenschalen von Lupinen, in Balata usw. Lange farblose Nadeln. Smp. 210°. Rechtsdrehend. Liebermann-Burchards Reaktion: Zunächst rötlich, nach ½ Stunde violettrot.

Benzoat. Smp. 270°.

Ergosterin $C_{27}H_{42}O + H_2O$. Im Mutterkorn. Farblose Kristalle. Smp. (wasserfrei) 165°. Linksdrehend.

Fungisterin $C_{25}H_{40}O + H_2O$. Im Mutterkorn. Smp. 144°. Linksdrehend.

G. Heterocyclische Alkohole.

Furfuralkohol $C_5H_6O_2 = C_5H_5O . OH =$

```
HC===CH
 ‖    ‖
HC    C.CH2OH
  \  /
   O
```

In gerösteten Kaffeebohnen. Flüssigkeit. Sdp. 168—170°. Spez. Gew. $1,12824 \left(\frac{22,7^0}{4^0}\right)$. Mit Salzsäure Grünfärbung.

Diphenylurethan $C_{18}H_{15}NO_3 = (C_6H_5)_2N . COO . C_5H_5O$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). Smp. 97,5—98°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Aether.

α-Naphthylurethan $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{10}H_7NH . COO . C_5H_5O$. Prismatische Nadeln. Sintert bei 130°. Schmilzt bei 133°.

Maltol $C_6H_6O_3 =$

```
CH—O——C.CH3
‖       ‖
CH—CO—C.OH
```

In Röstprodukten (Malz) und Produkten der trockenen Destillation (Cellulose); in den Nadeln der Weißtanne.

Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Smp. 160,5°. Sublimierbar. Leicht in heißem Wasser, Chloroform und Eisessig löslich, weniger in kaltem Weingeist und Aether, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. Löst sich in Alkali, daraus durch Kohlensäure wieder abscheidbar.

Gibt mit Eisenchlorid dunkelviolette Färbung (ganz ähnlich der Salicylsäurereaktion), mit Jod und Natronlauge Jodoform. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

$Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Aus Maltol, Calciumchlorid und Kalilauge. Seidenglänzende Nadeln.

Benzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5O_3 . (C_6H_5CO)$. Aus Maltol mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Derbe Kristalle. Smp. 115°.

Mehrwertige Alkohole.

Die einfachsten Glieder sind flüssig und destillierbar, Glyzerin ist nur noch im Vakuum unzersetzt flüchtig, die höherwertigen Alkohole sind fest und können nicht mehr unzersetzt destilliert werden. Geschmack vielfach süß.

Sie sind leicht in Wasser, meist weniger leicht in Weingeist löslich, in Aether schwer löslich bis unlöslich. Von den einwertigen Alkoholen unterscheiden sie sich dadurch, daß sie bei Gegenwart von Alkali Metallhydroxyde in Lösung zu halten vermögen, Kupferhydroxyd z. B. mit tiefblauer Farbe.

Für ihren Nachweis gilt im allgemeinen das für die einwertigen Alkohole Gesagte; auch hier muß häufig die Oxydation zur endgültigen Identifizierung herangezogen werden. Vorsichtige Oxydation z. B. mit Bromwasser führt dann zu Oxyaldehyden oder Oxyketonen, für deren Nachweis gute Methoden zur Verfügung stehen; stärkere Oxydation ergibt Säuren. Gelegentlich können auch die Kondensationsprodukte mit Aldehyden sich analytisch brauchbar erweisen.

Von Farbenreaktionen sind die bemerkenswert, die mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenolen eintreten; letztere reagieren dann mit den durch Oxydationsvorgänge sich bildenden Oxyaldehyden (Denigès).

Seltener macht man von der Eigenschaft der mehrwertigen Alkohole Gebrauch, mit starker Salpetersäure oder Salpetersäure-Schwefelsäure Salpetersäureester zu geben, die man dann durch ihre explosiven Eigenschaften nachweist, wenn man sich nicht mit ihrer Verseifung und dem Nachweis der Salpetersäure (oder der auch nebenbei entstehenden salpetrigen Säure) begnügt.

Trennung der mehrwertigen von den einwertigen Alkoholen.

Da durch den Mehreintritt von OH-Gruppen der Siedepunkt stark erhöht wird, so wird in den meisten Fällen die Destillation zur Trennung genügen; bei den höheren Alkoholen kann die Trennung schon durch Wasser erfolgen.

A. Mehrwertige aliphatische Alkohole.

a) Zweiwertige Alkohole.

Glykol $C_2H_6O_2 = OH.CH_2.CH_2OH$. Sirup von süßlichem und geistigem Geschmack, mit Wasser und Weingeist mischbar, schwer in Aether löslich. Smp. — 17,4°. Sdp. 197—197,5°. Spez. Gew. 1,125 (0°). Oxydation mit Salpetersäure ergibt als Endprodukt Oxalsäure. Oxydiert man in schwach saurer Lösung mit Kaliumpermanganat, so entstehen Körper mit Aldehydgruppen (Glykolaldehyd $OH.CH_2.CHO$; Glyoxalsäure $CHO.COOH$). Erwärmt man einige Tropfen der Reaktionsflüssigkeit mit Resorzinschwefelsäure, so tritt weinrote Färbung auf (Denigès)[1].

Isobutylenglykol $C_4H_{10}O_2 = C_4H_8(OH)_2$. Gärungsprodukt. Flüssigkeit. Sdp. 176—178°. Spez. Gew. 1,003 (20°).

Glykol des Carnaubawachses $C_{25}H_{52}O_2$. Kristallinisches Pulver. Smp. 103,5—103,8°. Schwer in siedendem Petroläther, leichter in Aether und Benzol löslich.

Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$. Im Cochenillewachs. Kristallinisches Pulver. Smp. 101—104°.

b) Dreiwertige Alkohole.

Glyzerin $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$. Farblose, süß schmeckende, neutrale Flüssigkeit, die bei genügender Kälte, wenn geimpft schon bei 0°, zu rhombischen Kristallen vom Smp. ca. 20° erstarrt. Spez. Gew. 1,26414 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; 1,26468 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$; 1,2620 $\left(\frac{17,5^0}{17,5^0}\right)$. Siedet bei 290° zum geringen Teil zersetzt; im Vakuum unzersetzt (210° bei 50 mm; 179,5° bei 12,5 mm). Sehr hygroskopisch. In allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar. Löslich in etwa 11 Teilen Essigäther und 500 Teilen Aether. Unlöslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Einwirkung von Jodwasserstoff führt über Allyljodid C_3H_5J (Sdp. 101—102°) zu Isopropyljodid (siehe S. 457).

Glyzerin-α-Naphthylurethan

$$C_{36}H_{29}N_3O_6 = (C_{10}H_7NH.CO)_3O_3C_3H_5.$$

Man erhitzt Glyzerin mit 5,1 Teilen α-Naphthylisocyanat einen Augenblick über freier Flamme und kristallisiert aus Pyridin. Nadeln. Smp. 279—280°, erweicht bei 264°.

Der chemische Nachweis des Glyzerins erfolgt durch Ueberführung in Dehydrations- oder Oxydationsprodukte (Acrolein

---

[1]) Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 323.

$CH_2 : CH . CHO$, Glyzerinaldehyd $CH_2OH . CHOH . CHO$, Dioxyaceton $CH_2OH . CO . CH_2OH$) und deren Identifizierung, seltener durch Ueberführung in Nitroglyzerin oder Isopropyljodid.

1. Ueberführung in Acrolein. Man erhitzt das möglichst trockene Glyzerin mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat oder der Hälfte Borsäureanhydrid am besten in einem im Sandbad befindlichen Reagenzglas, durch dessen Korken eine gebogene Röhre in ein zweites Reagenzglas mit Wasser gehen kann. Mit der Lösung stellt man die allgemeinen Reaktionen der Aldehyde (siehe diese) oder die speziellen des Acroleins (siehe dieses) an. Man kann auch die sich entwickelnden Dämpfe direkt auf Neßlers Reagens, das sich an einem Glasstab (Denigès)[1]) oder auf Filtrierpapier befindet, einwirken lassen: wenn positive bräunliche Färbung oder Niederschlag.

2. Ueberführung in Dioxyaceton (Denigès)[1]). 0,08—0,1 g Glyzerin werden im Reagenzglas mit 10 ccm frisch bereitetem 0,3 %igem Bromwasser 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann der Bromüberschuß weggekocht. Die Flüssigkeit „G" gibt folgende Reaktionen, von denen die Codeinreaktion die empfindlichste ist.

a) Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenolen oder Codein. Notwendig: Eine 5 %ige weingeistige Codein-, Resorzin- oder Thymollösung oder eine 2 %ige weingeistige Lösung von β-Naphthol.

0,1 ccm Codein + 0,2 ccm „G" + 0,2 ccm Wasser, dann 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 2 Minuten im siedenden Wasserbad.	Grünlichblaue Färbung mit Absorptionsband im Rot.
0,1 ccm β-Naphthol + 0,4 ccm „G" + 2 ccm Schwefelsäure, 2 Minuten im siedenden Wasserbad.	Smaragdgrüne Färbung mit ebensolcher Fluoreszenz. Absorptionsband im Grün und Rot.
0,1 ccm Resorzin + 0,4 ccm „G" + 2 ccm Schwefelsäure, 2 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur.	Blutrot, bei Verdünnung mit Eisessig oder Schwefelsäure rotgelb oder gelb, mit Absorptionsband im Blau und Gelb.
0,1 ccm Thymol, ebenso.	Weinrot, verdünnt rosarot.

b) Fällungsreaktionen. 0,5 ccm „G" + 0,5 ccm einer Lösung von 1 ccm Phenylhydrazin in 4 ccm Eisessig und 20 ccm einer 10 %igen

---

[1]) Denigès, Compt. rend. **148**, 570; Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 21.

Natriumacetatlösung werden im Reagenzglas 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich im Verlauf von einer Stunde Nadeln (Mikroskop!) von Glyzerosazon ab.

Destilliert man von einer Mischung aus 5 ccm „G“ und 1 ccm Schwefelsäure 1,5—2 ccm ab und mischt 1 ccm des Destillats mit 1 ccm der Phenylhydrazinlösung, so entsteht sofort ein gelblichweißer, allmählich kristallinisch werdender Niederschlag von Methylglyoxalosazon.

c) Reduktionsreaktionen gibt die Flüssigkeit „G“ unter anderem mit Neßlers und Fehlings Lösung.

3. Weniger wertvoll sind die Farbenreaktionen, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Phenolen beim Erhitzen auf etwa 120° eintreten. Mit Phenol selbst bildet sich eine braungelbe Masse, die sich in Ammoniak mit karminroter Farbe löst.

4. Ueberführung in Nitroglyzerin $C_3H_5(ONO_2)_3$. Man trägt das Glyzerin (nicht über 0,1 g) in etwa die achtfache Menge eines erkalteten Gemisches von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil rauchender Salpetersäure ein. Nach einigen Minuten bringt man durch Wasser das Nitroglyzerin zur Ausscheidung. Man entfernt die darüber stehende Säure, wäscht mit Wasser aus, beseitigt das Wasser wieder, läßt im Exsikkator trocknen und bringt schließlich mit Hilfe einer Kapillare ein kleines Tröpfchen in die Flamme, worauf Explosion erfolgt.

Da auch andere mehrwertige Alkohole explosive Salpetersäureester geben, so ist die Reaktion nur bei deren Abwesenheit beweisend.

Mikrochemie: 1. Durch mikrochemischen Nachweis des Acroleins (siehe dort) nach Behrens.

2. Durch Ueberführung in Nitroglyzerin (Emich)[1]; nach dessen Verseifung kann die Salpetersäure mit Nitron nachgewiesen werden.

Trennung des Glyzerins von Glykose.

Man dampft mit einem starken Zusatz von Calciumhydroxyd und etwas reinem Sand bis fast zur Trockne ein. Den Rückstand zerreibt man so gut als möglich und zieht ihn mit Weingeist aus. Das (stets trübe) Filtrat wird nochmals eingedampft, wobei man es zur Verhinderung von Glyzerinverlusten vermeidet, den Weingeist sieden zu lassen; den Rückstand nimmt man mit absolutem Alkohol auf und

[1]) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (Wiesbaden 1911, Verlag von J. F. Bergmann) S. 138.

setzt die $1\frac{1}{2}$fache Menge Aether dazu. Das Filtrat enthält höchstens noch Spuren von Glykose.

c) Vier- und höherwertige Alkohole.

Erythrit $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$. Aus Flechten. Quadratische, süß schmeckende Kristalle. Smp. 126°. Sdp. 329—331° unter teilweiser Zersetzung. Spez. Gew. 1,449—1,452. Optisch inaktiv. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Oxydiert man mit 30%iger Salpetersäure bei 50—60°, so erhält man Erythrose $C_4H_8O_4$, die mit Phenylhydrazin ein Osazon (gelbe Nadeln, Smp. 166—167°) gibt, mit verdünnter Salpetersäure bei 25 bis 30° entsteht Mesoweinsäure.

Durch Zusammenschütteln von 1 Teil Erythrit, drei Teilen Salzsäure (1,19 spez. Gew.) und 2 Teilen Benzaldehyd erhält man nach einiger Zeit Dibenzal-Erythrit $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_6O_4(CH \cdot C_6H_5)_2$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Smp. 201—202°. Unlöslich in Wasser, schwer in heißem Weingeist löslich.

Adonit $C_5H_{12}O_5 = C_5H_7(OH)_5$. In Adonis vernalis. Süß schmeckende Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). Smp. 102°. Inaktiv. Leicht in Wasser und heißem Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Ligroin.

Schüttelt man 1 Teil Adonit mit 2 Teilen Benzaldehyd und 3 Teilen 50%iger Schwefelsäure, so bildet sich Dibenzal-Adonit $C_{19}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(.CH.C_6H_5)_2$. Smp. 165°. Kaum in Wasser, besser in heißem Weingeist löslich.

Mannit $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$. In Manna und vielen Pflanzen. Süß schmeckende Prismen (aus Wasser), seidenglänzende Nadeln (aus Weingeist). Smp. 165—166°. Spez. Gew. 1,489. Optisch inaktiv oder kaum linksdrehend, auf Zusatz von Borax zur wäßrigen Lösung stark rechtsdrehend. Sublimiert bei längerem Erhitzen zum Teil.

Löslich in 6,6 Teilen Wasser (16,5°), sehr leicht in siedendem, ferner reichlich in heißem, wenig in kaltem Weingeist, nicht in Aether. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Ferrosalzen ergibt Mannose (siehe dort), mit Salpetersäure unter anderem d-Mannozuckersäure.

Gärt mit Hefe nicht.

Löst man Mannit in rauchender Salzsäure und schüttelt mit Benzaldehyd, so scheidet sich in kurzer Zeit das unlösliche Tribenzyliden-Mannit $C_{27}H_{26}O_6 = (OH)_3 \cdot C_6H_5O_3 \cdot (CHC_6H_5)_3$ ab. Seidenglänzende mikroskopische Nadeln. Smp. 207° (218—222°) unter Zersetzung.

Mannithexaacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(CH_3CO_6)$. Smp. 119—120°.

Trennung von Mannit und Glykose.

Man kristallisiert aus Wasser oder sehr verdünntem Weingeist um, bis die ausgeschiedenen Kristalle nicht mehr Fehlingsche Lösung reduzieren.

Dulcit $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$. In der Dulcitmanna und vielen Pflanzen. Monokline, wenig süß schmeckende Säulen. Smp. 188,5 °. Inaktiv. Löslich in 47,8 Teilen Wasser von 4 °, in 1,7 Teilen von 100 °. Reduziert nicht Fehling. Gärt nicht mit Hefe. Wird durch Salpetersäure zu Schleimsäure (siehe dort) oxydiert.

Dibenzaldulcit $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(CH \cdot C_6H_5)_2$. Aus 4 g pulverisiertem Dulcit und 7 g Benzaldehyd durch Einleiten von Salzsäuregas. Nadeln (aus Alkohol). Smp. 215—220 ° (unter Bräunung).

Sorbit $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_8(OH)_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (auch $+ 1H_2O$). Unter anderem in den Früchten von Vogelbeeren. Kleine Warzen oder Nädelchen. Smp. 110—111 ° (wasserfrei). Wäßrige Lösung schwach linksdrehend, durch Borax rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{20} = + 1{,}52°$. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Gegen Fehling und Hefe wie Dulcit. Oxydation mit Salpetersäure führt zu Zuckersäure.

Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung gibt mit Benzaldehyd geschüttelt Dibenzalsorbit $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(CH \cdot C_6H_5)_2$. Smp. 215 bis 222 °. Man arbeitet am besten mit dem auf 33 ° Bé eingedickten Sirup bei 0 ° mit 60 %iger Schwefelsäure (Meunier)[1].

B. Mehrwertige Alkohole der Cycloparaffine.

Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2 \cdot H_2O = C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O =$

```
CH3   CH3
   \ /
  C(OH)
    |
    CH
H2C/  \CH2
H2C\  /CH2     + H2O.
  C(OH)
    |
   CH3
```

Glänzende rhombische Kristalle. Smp. 117,5 ° unter Wasserabspaltung (das dadurch gebildete Terpin schmilzt bei 102 °). Löslich in 250 Teilen Wasser von 15 °, in 32 Teilen siedendem Wasser, in 10 Teilen Weingeist von 15 ° und in 2 Teilen siedendem Weingeist, in 100 Teilen Aether von 15 °, 200 Teilen Chloroform von 15 ° und 1 Teil sieden-

---

[1]) Meunier, Ann. Chim. Phys. [6] 22 (1891) 412.

dem Eisessig. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb. Die wäßrige Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure einen Geruch nach Terpenen (Terpinen, Terpinolen), eventuell nach Terpineol oder Cineol.

d-Quercit $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$. Besonders in den Früchten von Eichenarten. Monokline, süß schmeckende Prismen. Smp. 234°, darüber teilweise sublimierend. Spez. Gew. 1,584 (13°). $[\alpha]_D^{16} = +24{,}24°$. Löslich in 8—10 Teilen Wasser, kaum in kaltem Weingeist, nicht in Aether. Oxydation mit Salpetersäure ergibt neben Oxalsäure und Trioxyglutarsäure Schleimsäure. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon (siehe dieses).

Gibt mit Gips eine kristallinische Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2CaSO_4 + 2H_2O$, mit ammoniakalischem Bleiessig fällt eine Bleiverbindung.

i-Inosit $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$. Weit im Pflanzen- und Tierreich verbreitet. Stark süß schmeckende, sechsseitige monokline Kristalle oder wasserfrei in Nadeln in blumenkohlähnlichen Aggregaten. Spez. Gew. 1,752 (12°), wasserfrei. Smp. 225°. In kleinen Mengen sublimierbar. Optisch inaktiv. Löslich in 10 Teilen kaltem, leicht in heißem Wasser, kaum in Weingeist, nicht in Aether. Gärt nicht mit Bierhefe, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, jedoch die Tollenssche Silberlösung.

Ist in der Wärme leicht mit einem Ueberschuß von Kupferacetat zu fällen, wenn man genau mit Ammoniak neutralisiert (Meillère).

Gibt in neutraler Lösung Niederschlag mit Bleiacetat; fällt besser mit Bleiessig; der Niederschlag ist im Ueberschuß des Bleiessigs löslich, ebenso in Inosit. Ammoniakalischer Bleiessig unter Zusatz von Cadmiumnitrat fällt vollständig (Meillère und Fleury).

Inosit gibt eine Anzahl von Farbenreaktionen:

1. Reaktion von Scherer-Seidel[1]). Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne, setzt dann ammoniakalische Chlorbarium- oder Chlorcalciumlösung hinzu und dampft nochmals ein, so tritt eine rosarote Färbung auf, die durch Salze des Tetraoxychinons und des Dioxydichinons (Rhodizonsäure) bedingt sein soll. Empfindlichkeit 0,5 mg. Eine ähnliche Färbung erhält man nach Salkowski, wenn man die in 1—2 Tropfen Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) gelöste Substanz mit einem Tropfen 10%iger Chlorcalciumlösung und einem Tropfen 1—2%iger Platinchloridlösung vorsichtig

[1]) Scherer, Ann. Chem. Pharm. 81 (1852) 375; Seidel, Chem.-Ztg. 1887, 316 u. 676.

auf einem Porzellantiegel verdampft. Nimmt man in der ersten Ausführung ammoniakalisches Strontium- oder Aluminiumacetat, so tritt Violettfärbung ein (Empfindlichkeit 0,3 mg) oder bei Anwendung größerer Mengen ein Niederschlag, der in Natriumacetat gelöst eine im durchfallenden Licht rosenrote, im auffallenden Licht kantharidengrüne Flüssigkeit bildet (Seidel).

2. Reaktion von Gallois[1]). Mit Merkurinitrat entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erwärmen über Weißgelb dunkelrot wird, beim Erkalten in Lösung geht und beim Erwärmen wieder erscheint.

Nachweis des Inosits neben anderen Verbindungen (Meillère und Fleury)[2]).

Der Inosit muß zum Nachweis immer erst isoliert werden. Zu diesem Zweck wird er am besten mit ammoniakalischem Bleiessig unter Zusatz von Cadmiumnitrat gefällt; der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt; nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs wiederholt man zur weiteren Reinigung dieselbe Operation noch einmal.

Die Flüssigkeiten, in denen die Fällung erfolgt, sind vor der Fällung möglichst zu reinigen. Zucker müssen, da sie die Fällung verhindern, wenn möglich, durch Vergärung (mit inositfreier Hefe) beseitigt werden. Oder aber man macht ihre störende Wirkung dadurch unschädlich, daß man die Flüssigkeit soweit verdünnt, bis sie nicht mehr als 5 ‰ Zucker enthält. Die hierauf schwach (mit zirka 3 ccm n-Säure auf einen Liter) angesäuerte Lösung wird bei pflanzlichem Material mit Bleiacetat, bei tierischem mit Bleiacetat und Merkuriacetat gefällt und das neutralisierte Filtrat zur Ausfällung des Inosits der Reihe nach mit Bleiessig, Cadmiumnitrat und Ammoniak versetzt.

Bei Wein oder Essig dampft man 100 ccm zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 50 ccm Wasser auf und fällt mit Barytwasser. Aus dem Filtrat entfernt man den Baryt durch Kohlensäure, säuert dann das neue Filtrat leicht mit Essigsäure an und fällt mit $33\frac{1}{3}$%iger Bleiacetatlösung. Man filtriert wieder, und fällt dann aus der neutralisierten Lösung den Inosit wie oben.

In allen Fällen wird zuletzt die gewonnene Inositlösung eingedampft; der Rückstand wird zur Kristallisation mit Methylalkohol aufgenommen. Diese wird durch einen kleinen Zusatz von Aether

---

[1]) Gallois, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 264.

[2]) Meillère u. Fleury, Journ. Pharm. Chim. [7] 1 (1910) 378.

beschleunigt, dagegen schöner, wenn man ein wenig Essigsäure zusetzt und langsam verdunsten läßt.

C. Mehrwertige Sterine.

Betulin $C_{24}H_{40}O_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_{24}H_{38}(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Verliert sein Kristallwasser bei 120—130°. Smp. 252°.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +15{,}68°$ (in Chloroform).

Benzoat $C_{38}H_{48}O_4$. Durch 13stündiges Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid bei 170—175°. Smp. 145—147°.

Reaktionen (siehe S. 88). Hager-Salkowskys Reaktion: Bald rot mit grüner Fluoreszenz. Liebermann-Burchards Reaktion: Violett, bald braun werdend.

Faradiol $C_{30}H_{50}O_2 = C_{30}H_{48}(OH)_2$. In den Huflattichblüten (von Tussilago Farfara). Orthorhombische Prismen + 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). Smp. 209 bis 211°. Rechtsdrehend.

Oxycholesterin. Oxydationsprodukt des Cholesterins. Gibt mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung, die besonders rein erhalten wird, wenn man 1—2 Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung hinzugibt. Absorptionsstreifen im Rot (J. Lifschütz)[1].

---

[1]) J. Lifschütz, Biochem. Zeitschr. 48 (1913) 373; Chem. Zentralbl. **1913** I, 1233.

Dritter Abschnitt.

Aldehyde.

Unter den Aldehyden, den Körpern mit der Gruppe $.C\langle^{O}_{H}$, ist allein der Formaldehyd gasförmig, alle anderen sind Flüssigkeiten oder feste Körper. Manche von ihnen sind unzersetzt destillierbar. Sie gehören im allgemeinen zu den weniger stabilen Körpern, da sie sich vielfach leicht oxydieren oder polymerisieren. Bei Untersuchungen ist darauf Rücksicht zu nehmen.

Die Aldehyde sind sehr reaktionsfähige Körper, so daß es eine große Anzahl von allgemeinen Reaktionen zu ihrem Nachweis gibt. Ganz allgemein gilt für sie, daß sie sich durch geeignete Oxydationsmittel, z. B. durch Chromsäuremischung oder Salpetersäure oder feuchtes Silberoxyd in Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen überführen lassen, die sich durch das Mehr von einem O (der COOH-Gruppe) von den Aldehyden unterscheiden. Da man die Säuren häufig leicht identifizieren kann, so macht man gelegentlich von diesem Mittel Gebrauch, besonders bei solchen Aldehyden, die geeigneter Derivate entbehren. Außerdem gibt es noch viele spezielle Aldehydreaktionen, von denen allerdings ein Teil auch den Ketonen zukommt (Reaktionen der CO-Gruppe)[1]. Viele Aldehyde zeichnen sich durch einen charakteristischen Geruch aus.

Ueber ein kryoskopisches Verfahren zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen siehe Oddo, Gazz. chim. ital. **43** II, 354; Chem. Zentralblatt **1913** II, 1565.

I. Reduktionsreaktionen.

Da die Aldehyde leicht Sauerstoff aufnehmen, so wirken sie reduzierend auf Körper, die ihn leicht abgeben oder von einer höheren in eine niedere Oxydationsstufe übergehen können (Reduktionswirkung

[1] Eine Anzahl von Reaktionen der CO-Gruppe (Addition und nachfolgende Kondensation unter Wasserabspaltung) tritt auch mit der NO_2-Gruppe ein (Angeli).

kommt auch anderen Körpern zu, z. B. Hydrazinen oder mehrwertigen Phenolen).

a) Tollenssche Silberlösung gibt mit Aldehyden in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen Silberspiegel [1]).

b) Alkalische Kupferlösung wird ebenfalls in der Kälte und rascher in der Hitze reduziert, wenigstens durch aliphatische Aldehyde, nicht durch aromatische [2]).

c) Alkalische Quecksilberlösung, z. B. Neßlers Reagens, wird schon in der Kälte auch von aromatischen Aldehyden reduziert (Vorsicht wegen der Reduktion durch Alkohole siehe S. 55). Die grünlichbraunen oder grauen Niederschläge lösen sich zum Unterschied von dem mit Ammoniak entstehenden Niederschlag nicht in Cyankalium auf [3]).

II. Fällungsreaktionen.

Diese Gruppe von Reaktionen beruht zum Teil auf Additionen, zum Teil auf Kondensationen. In einzelnen Fällen kann die Bildung eines Niederschlags ausbleiben.

A. Additionsreaktionen.

1. Mit Bisulfit [4])

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.CHO} + \underset{\text{Natrium-bisulfit}}{NaHSO_3} = R.CH{<}^{OH}_{NaSO_3}$$

Man schüttelt den Aldehyd oder seine Lösung (die auch in wasserunlöslichen Flüssigkeiten vorgenommen sein kann) mit einer konzentrierten Lösung von Bisulfit. Man achte dabei auf eine etwaige Erhöhung der Temperatur, da diese auch in solchen Fällen, z. B. beim Formaldehyd, wahrzunehmen ist, in denen es nicht zur Ausscheidung des Additionsproduktes kommt.

Die Bildung eines Bisulfitadditionsproduktes kann auch mit Nichtaldehyden eintreten, mit Ketonen, an deren Carbonylgruppe ein oder zwei CH_3 haften, Indol u. a. [5]). Man tut deshalb gut daran, die abfiltrierte und ausgewaschene Verbindung wieder durch verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge zu zersetzen und mit dem freigemachten Körper noch einige andere Aldehydreaktionen anzustellen.

---

[1]) Tollens, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **14** (1881) 1950; **15** (1882) 1635, 1828.

[2]) Tollens, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 1950.

[3]) L. Crismer, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **29** (1890) 350.

[4]) Bertagnini, Ann. Chem. **85** (1853) 179, 268.

[5]) Ueber die Bisulfitaddition ungesättigter Körper vgl. S. 77.

2. Cyankalium und andere Erdalkalicyanide geben mit Aldehyden farblose kristallinische Verbindungen, Salze von Oxynitrilen (Franzen)[1]), wenn man deren Lösungen mit den Aldehyden zusammenschüttelt.

$$2\,R.C\!\!<^{O}_{H} + Ca(CN)_2 = R.CH\!\!<^{O\,.\,Ca^{\cdot\cdot}.\,O}_{CN\qquad CN}\!\!>CH.R.$$

Aldehyd Cyankalium

Statt der Erdalkalicyanide kann man auch Lösungen von Cyankalium und den Erdalkalichloriden nehmen, z. B. eine filtrierte Lösung von 0,5 Mol. Cyankalium und 0,25 Mol. Chlorcalcium mit 0,25 Mol. Aldehyd zusammenschütteln. Durch Erwärmen der Verbindungen mit Wasser werden die Aldehyde regeneriert.

Außer Aldehyden treten auch einige Ketone in die Reaktion ein.

B. Kondensationsreaktionen.

Die Aldehyde geben mit einer großen Anzahl von Körpern unter Wasseraustritt Verbindungen, die zum Teil sehr schwer löslich sind. Für analytische Zwecke kommen als derartige Aldehydreagentien hauptsächlich in Betracht: 1. Substituierte Hydrazine[2]). 2. Hydroxylamin. 3. Semicarbazid. 4. Semioxamazid. 5. Dimethylhydroresorzin. 6. Resorzin. 7. Nitrohydroxylaminsäure.

Mit Ketonen reagieren diese Körper auch, mit Ausnahme von Dimethylhydroresorzin und Nitrohydroxylaminsäure.

1. Substituierte Hydrazine.

Außer Phenylhydrazin sind noch mehrere andere substituierte Hydrazine empfohlen worden, deren Anwendung jedoch bei den Kohlenhydraten von besonderer Bedeutung ist und dann dort näher erörtert wird. Zu nennen sind p-Nitrophenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, as-Methylphenylhydrazin, Benzyl-, Diphenyl-, β-Naphthylhydrazin und Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin. Schädlich ist die Gegenwart von Mineralsäuren; man macht sie durch Neutralisation oder Zusatz von Natriumacetat unschädlich; salpetrige Säure beseitigt man mit Harnstoff.

a) Phenylhydrazin[3]).

Es entstehen Phenylhydrazone:

$$R.CHO + C_6H_5.NH.NH_2 = R.CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O$$

Aldehyd Phenylhydrazin Phenylhydrazon.

Ueber die Bildung von Osazonen siehe Oxyaldehyde.

Als Reagens verwendet man eine Lösung von Phenylhydrazin-

[1]) Franzen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 3293.

[2]) Vgl. hierzu J. Schmidt, Die chemische Analyse Bd. I (1907) und Wieland, Hydrazine, Chemie in Einzeldarstellungen Bd. V, Stuttgart, F. Enke.

[3]) E. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 17 (1884) 572.

hydrochlorid, meistens jedoch mit Zusatz von Natriumacetat nach der Vorschrift von E. Fischer (siehe Reagentienliste) oder man verwendet eine Lösung der freien Base in der gleichen Menge 50%iger Essigsäure, die man dann besonders gegen das Ende des Versuchs noch mit Wasser verdünnen kann[1]). Man läßt zunächst in der Kälte stehen, tritt dabei keine Hydrazonbildung ein, so erwärmt man auf dem Wasserbad.

Von dem ausgeschiedenen Kondensationsprodukt bestimme man, um Irrtümer zu vermeiden[2]), in allen Fällen den Schmelzpunkt, nachdem man die Substanz durch Auswaschen und Umkristallisieren gereinigt hat.

Zur Trennung der Hydrazone von anderen Substanzen ist Essigäther empfohlen worden, der die Hydrazone herauslöst (Tanret)[3]).

Aus den Hydrazonen lassen sich die Aldehyde durch Salzsäure, in vielen Fällen auch durch Formaldehyd oder Benzaldehyd wieder abspalten. Man erhitzt z. B. bei Aldosen 1 g Hydrazon mit 2—3 ccm 40%iger Formaldehydlösung einige Zeit im Wasserbad, trennt das Formaldehydhydrazon nach Beendigung der Reaktion durch Ausäthern ab, entfernt aus dem Sirup den Formaldehyd durch Abdampfen (nach Aufnehmen mit Wasser mehrmals zu wiederholen) und den Metaformaldehyd mit absolutem Alkohol.

b) Andere Hydrazine.

Bei Anwendung der substituierten Hydrazine geht man im allgemeinen in analoger Weise vor wie bei Phenylhydrazin.

p-Bromphenylhydrazin[4]) $C_6H_4Br . NH . NH_2$ wird in essigsaurer Lösung möglichst in der Kälte verwendet, weil in der Wärme leicht Bildung von Acetyl-p-Bromphenylhydrazin (Smp. 167°) eintritt.

p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid[5]) kann ohne weiteres in wäßriger Lösung zur Anwendung kommen, Benzylphenyl-, Diphenyl- und β-Naphthylhydrazin in weingeistiger Lösung.

Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin[6]) $CH_2[C_6H_4 . N . CH_3 . NH_2]_2$

---

[1]) Als Reagens verwendet J. Böeseken, Chem. Centralbl. **1910** II, 1836, eine Lösung, die er durch Einleiten von gewaschenem Schwefeldioxyd in ein Gemisch von Phenylhydrazin mit der 10fachen Menge Wasser erhält.

[2]) Bei Gegenwart starker Essigsäure erhält man leicht Acetylphenylhydrazin $C_8C_{10}N_2O = C_6H_5 . NH . NH(CH_3CO)$, sechsseitige Prismen. Smp. 128—130°.

[3]) Tanret, Bull. Soc. Chim. France [3] **27** (1902) 392.

[4]) E. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **24** (1891) 4221 Anm.

[5]) Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 1804; Bamberger u. Grob, ebenda **34** (1901) 546, Anm.

[6]) v. Braun, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 2169, 2604; **42** (1909) 1495.

reagiert in essigsaurer Lösung momentan ohne Erwärmung leicht mit Aldehyden.

2. Hydroxylamin[1]):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.CHO} + \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH_2OH} = \underset{\text{Oxim}}{RCH:NOH} + H_2O.$$

Man versetzt die Aldehyde, die man mit Wasser, Weingeist oder verdünntem Weingeist in Lösung bringt, mit der Lösung äquivalenter Mengen Hydroxylaminhydrochlorid $NH_2OH.HCl$ (1 Mol.) und Soda (½ Mol.), ohne zu erwärmen. Muß man zur Lösung des Aldehyds reinen Weingeist nehmen, so wendet man eine weingeistige Lösung des freien Hydroxylamins an, die man nach Volhard[2]) oder Tiemann[3]) darstellt. Nach Volhard rührt man Hydroxylaminhydrochlorid und Aetzkali mit wenig Wasser an, übergießt mit absolutem Alkohol und filtriert vom abgeschiedenen Chlorkalium ab; nach Tiemann nimmt man statt Aetzkali Natriumalkoholat.

3. Semicarbazid[4]):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.CHO} + \underset{\text{Semicarbazid}}{CO{<}^{NH_2}_{NH.NH_2}} = \underset{\text{Semicarbazon}}{CO{<}^{NH_2}_{NH.N:CH.R}} + H_2O.$$

Man verwendet gewöhnlich eine Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1 Teil Kaliumacetat in 3 Teilen Wasser. Die Bildung des Semicarbazons tritt, wenn nicht schon in der Kälte bei kürzerem oder längerem Stehen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, Benzaldehyd oder Phthalsäureanhydrid können die Semicarbazone wieder gespalten werden.

4. Semioxamazid[5]): $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO-NH.NH_2 \end{matrix}$, reagiert ebenso wie das verwandte Semicarbazid, doch fast nur mit Aldehyden. Man fügt zu der wäßrigen, bei 30° gesättigten Lösung die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzu und schüttelt um. Alle Semioxamazone werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, einzelne schon durch siedendes Wasser in ihre Komponenten zerlegt.

5. Dimethylhydroresorzin. 2 Mol. eines Hydroresorzins kondensieren sich nach Vorländer leicht mit 1 Mol. Aldehyd unter

---

[1]) V. Meyer u. Janny, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 1324, 1525.

[2]) Volhard, Ann. Chem. **253** (1889) 206.

[3]) Tiemann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **24** (1891) 994.

[4]) Thiele, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **27** (1894) 1918.

[5]) Kerp u. Unger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **30** (1897) 585.

Wasserabspaltung. Dimethylhydroresorzin (von E. Erdmann[1]) empfohlen) eignet sich besonders, weil es nicht mit Ketonen reagiert. Die Kondensationsprodukte gehen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Essigsäureanhydrid (am Rückflußkühler) erwärmt, in kristallisierende Anhydride über.

6. Resorzin. Man versetzt einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer weingeistigen Lösung von Resorzin und einer Spur Salzsäure und kocht 1 Minute. Beim Eingießen in Wasser erhält man einen Niederschlag nur bei Anwesenheit von Aldehyden (Michael und Ryder)[2]. Bei Anwendung starker Salzsäure tritt ein Niederschlag auch mit Ketonen ein.

7. Naphthocinchoninsäurereaktion von Döbner[3]. Beruht darauf, daß sich α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren bilden, wenn je 1 Mol. Aldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in ätherischer oder alkoholischer Lösung aufeinander einwirken.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.CHO} + \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3CO.COOH} + \underset{\text{Naphthylamin}}{C_{10}H_7NH_2} = \underset{\alpha\text{-Alkyl-}\beta\text{-naphthocinchoninsäure}}{C_{10}H_6\begin{cases}N : C.R \\ \quad\;\; \vdots \\ C : CH \\ \vdots \\ COOH\end{cases}} + 2H_2O + H_2$$

Brenztraubensäure und der Aldehyd in geringem Ueberschuß (oder das aldehydhaltige Gemisch) werden in absolutem Alkohol gelöst und zu der Mischung die Lösung des β-Naphthylamins in absolutem Alkohol hinzugegeben, worauf etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt aus und wird durch Waschen mit Aether gereinigt. Eventuell wird es in Ammoniak gelöst und daraus durch Neutralisieren wieder abgeschieden.

Die α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren können aus heißem Weingeist oder aus heißer Mischung von konzentrierter Salzsäure und Weingeist (dann als Hydrochloride) umkristallisiert werden. Die (gelben) Hydrochloride geben beim Kochen mit Wasser oder auf 120° erhitzt ihre Salzsäure ab. Aus den Säuren gehen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, die ebenfalls gut kristallisierenden α-Alkyl-β-naphthochinoline $C_{10}H_6\begin{cases}N : C.R \\ \quad\;\; \vdots \\ CH : CH\end{cases}$ hervor.

Ist kein Aldehyd zugegen, so entsteht bei der Döbnerschen

[1] E. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 938.

[2] Michael u. Ryder, Amer. Chem. Journ. 9, 134; Zeitschr. f. anal. Chem. 27 (1888) 513.

[3] Döbner, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 27 (1894) 352.

Reaktion α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure (farblose Nadeln, Smp. 310°), die beim Erhitzen in β-Naphthochinaldin $C_{10}H_6\langle{N:C.CH_3 \atop CH:CH}$ übergeht. Dieselbe Reaktion tritt ein, wenn etwa Ketone oder andere nichtaldehydische Körper mit CO-Gruppen zugegen sind, so daß die Entstehung anderer α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren beweisend für das Vorhandensein eines Aldehyds ist.

8. p-Nitrobenzylmerkaptan $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . SH$ gibt mit Aldehyden und Ketonen gut kristallisierende Merkaptale und Merkaptole[1]). Man stellt diese Kondensationsprodukte her, indem man der Lösung von p-Nitrobenzylzinkmerkaptid in mit Salzsäure gesättigtem Weingeist die berechnete Menge der Carbonylverbindung hinzufügt[2]). Die Kondensationsprodukte scheiden sich meistens sofort, in einigen Fällen erst nach 24stündigem Stehen im Eisschrank gut kristallisiert ab und werden zur Reinigung 2—3mal aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

9. Reaktion mit Nitrohydroxylaminsäure nach Angeli[3]). Es bilden sich leicht isolierbare Hydroxamsäuren, indem die Nitrohydroxylaminsäure zuerst unter Bildung von Nitrosyl zerfällt und dieses mit den Aldehyden reagiert.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} NOOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = NOOH + :NOH$$

Nitrohydroxylaminsäure — Salpetrige Säure — Nitrosyl

$$\text{II.}\quad R.CHO + :NOH = R.C\langle{NOH \atop OH}$$

Aldehyd — Nitrosyl — Hydroxamsäure

Zur wäßrigen Lösung von 1 Mol. des nitrohydroxylaminsauren Natriums (siehe Reagentienliste) fügt man 1 Mol. des Aldehyds und eventuell so viel Weingeist, daß die Flüssigkeit homogen ist. Falls die Reaktion nicht sofort unter Wärmeentwicklung eintritt, erwärmt man auf dem Wasserbad, bis der Aldehydgeruch so gut wie verschwunden ist. Man verjagt den Alkohol und versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit mit Bariumchlorid. Die dadurch bewirkte Fällung

---

[1]) Schaeffer u. Murúa, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **40** (1907) 2007.

[2]) Man kann auch Carbonylverbindung und p-Nitrobenzylmerkaptan in absolutem Alkohol unter Erwärmen direkt aufeinander einwirken lassen.

p-Nitrobenzylzinkmerkaptid erhält man auf folgende Weise: Die weingeistige Lösung des p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäureesters wird mit Zinkacetat etwa 1/2 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit warmem Wasser, dann mit Weingeist und endlich mit wenig Aether nachgewaschen.

[3]) Angeli-Arndt, Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, 1913.

des Bariumsalzes wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann mit Salzsäure behandelt, worauf die Hydroxamsäure frei wird[1]).

Bei ungesättigten Aldehyden ist die Ausbeute an Hydroxamsäure um so geringer, je mehr Doppelbindungen im Moleküle sind.

Die Hydroxamsäuren geben auch in den minimalsten Mengen mit Eisenchlorid eine charakteristische rotviolette Färbung und mit Kupferacetat grüne oder hellblaue Fällungen.

Aromatische orthosubstituierte Aldehyde, ferner Glykose und Laktose geben die Reaktion nicht.

Sind die Bariumsalze der Hydroxamsäuren in Wasser löslich, so nimmt man besser die Benzolsulfohydroxamsäure (siehe 10.).

10. Benzolsulfohydroxamsäure[2]) (siehe Reagentienliste) reagiert analog wie Nitrohydroxylaminsäure (siehe 9.), da sie mit Alkalien unter Bildung von Nitrosyl zerfällt.

$$HO.N:SO(OH).C_6H_5 = :NOH + C_6H_5.SO_2H$$

Benzolsulfohydroxamsäure — Nitrosyl — Benzolsulfinsäure

1 Mol. Benzolsulfohydroxamsäure und 1 Mol. Aldehyd (oder bei wasserschwerlöslichen Aldehyden mit Wasser und Weingeist) werden mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Nach Beendigung der Reaktion verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert den Rückstand mit Essigsäure an und versetzt mit Kupferacetat. Das unlösliche Kupfersalz fällt aus und wird nach reichlichem Waschen mit Wasser mit verdünnter Mineralsäure zersetzt oder nach Aufschwemmen in absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff (Angeli).

III. Farbenreaktionen.

1. Mit Fuchsin-schwefliger Säure. Man bereitet das Reagens, indem man zu einer 0,025%igen Fuchsinlösung so viel SO_2 (mit wäßriger Lösung oder durch Einleiten des Gases) gibt, daß nach einigem Stehen gerade Entfärbung eintritt[3]). (Je geringer der Ueberschuß von SO_2 ist, desto empfindlicher ist die Reaktion.) Zu dieser Lösung gibt man den zu untersuchenden Körper und verschließt das

[1]) Bei der Angelischen Reaktion tritt als Zwischenfärbung eine blaugrüne Färbung auf, die gewöhnlich sehr rasch verschwindet, aber durch Zusatz von essigsaurem Methyl, Aceton, essigsaurem Aethyl, Gelatinelösung festgehalten werden kann. Es entstehen als Zwischenprodukte Nitrosoalkohole (O. Baudisch u. J. H. Coert, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 1775).

[2]) Piloty, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **29** (1896) 1559.

[3]) Andere Bereitungsweisen siehe Reagentienliste.

Reagenzglas. In ein zweites Reagenzglas gibt man zur Kontrolle nur Reagens. Die Reaktion ist positiv, wenn im Hauptversuch eine violette Färbung auftritt, während der Kontrollversuch farblos bleibt.

Die Reaktion tritt nicht mit allen Aldehyden ein: Negativ verhalten sich: Einzelne Phenolaldehyde, Glyoxal, Sulfaldehyd, p-Nitrophtalaldehyd, Dextrose und Lävulose.

Die Reaktion tritt anderseits auch mit einigen nichtaldehydischen Körpern ein, so mit Aceton und einigen anderen Ketonen. Bemerkenswert ist, daß sie auch durch Natriumformiat und in schwächerem Maß durch Natriumacetat (Verunreinigung?) hervorgerufen wird. Durch Alkalien wird sie aufgehoben. Ueber den Einfluß von Säure vgl. S. 121.

Eine Rotfärbung der fuchsinschwefligen Säure kann auch durch Oxydationsmittel eintreten.

2. Mit Phenolen und konzentrierten Säuren (Barbet-Jandrier[1]), Istrati)[2]). Die weingeistige Lösung einiger Zentigramme eines Phenols und Spuren des Aldehyds unterschichtet man mit konzentrierter Schwefelsäure. Färbung tritt an der Grenzzone und nach dem Umschütteln in der ganzen Flüssigkeit auf. Die eintretenden Färbungen beruhen auf Halochromie der Kondensationsprodukte, die bei Anwendung aromatischer Aldehyde je nach den Verhältnissen Derivate des Diphenylmethans oder des Triphenylmethans sind. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Entfärbung ein.

3. Mit Diazobenzolsulfosäure (E. Fischer und Penzoldt)[3]) geben aliphatische Aldehyde unmittelbar oder bald rotviolette Färbungen, aromatische erst nach Zusatz einiger Körnchen Natriumamalgam und dann meist erst nach 10—20 Minuten.

Das Reagens stellt man entweder so her, daß man kristallisierte Diazobenzolsulfosäure in ungefähr 60 Teilen kaltem Wasser löst und mit Natronlauge alkalisch macht oder direkt aus Sulfanilsäure und Natriumnitrit (siehe S. 49).

Rotviolette Färbung liefert außer den Aldehyden in der Kälte keine andere Substanz. Rotfärbung tritt noch ein mit Ketokörpern (Aceton, Acetessigester) und Phenolen, bei beiden ohne Zusatz von Natriumamalgam. Ueber die Diazoreaktion der Alkohole siehe S. 49. Chloralhydrat und andere durch Alkali zersetzbare Aldehyde geben die Reaktion nicht.

---

[1]) Barbet-Jandrier, Ann. Chim. Anal. **17** (1896) 325.

[2]) Istrati, Zeitschr. f. anal. Chem. **38** (1899) 517.

[3]) E. Fischer u. Penzoldt, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **16** (1883) 657.

4. Rieglers Reaktion[1]). 5 ccm der höchstens 1%igen Aldehydlösung + 5 ccm Wasser + eine Messerspitze oxalsaurem Phenylhydrazin[2]) werden bis zur Lösung erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Kalilauge wird das mit Kautschukstopfen geschlossene Reagenzglas einige Sekunden kräftig geschüttelt. Bei positivem Ausfall rosenrote Färbung.

5. Mit Nitroprussidnatrium (B. v. Bittó)[3]). Zu der (am besten wäßrigen) Lösung des Aldehyds setzt man ½—1 ccm einer frisch bereiteten 0,3—0,5%igen Lösung von Nitroprussidnatrium. Nach Zusatz von Alkali tritt eine meist rötliche Färbung ein, die beim längeren Stehen oder beim Ansäuern allmählich verschwindet. Die Reaktion tritt bei aliphatischen Aldehyden und auch ähnlich bei Ketonen (siehe dort) ein, bei denen die CHO- oder CO-Gruppe wenigstens mit einer aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Gruppe unmittelbar verbunden ist, bei rein aromatischen Ketonen nicht. (Isovaleraldehyd gibt aber im Gegensatz zu der Bittóschen Regel die Reaktion nicht.)

6. Aehnliche Verhältnisse gelten für die Reaktion mit m-Dinitrobenzol[4]) (B. v. Bittó), die so ausgeführt wird, daß man zur gemeinsamen Lösung des Aldehyds und des Nitrokörpers in absolutem Alkohol einige Tropfen Kalilauge (spez. Gew. 1,14) setzt. Die auftretenden Färbungen sind ebenfalls rötlich.

Nur erwähnt sei, daß auch aromatische Diamine, z. B. Phenylendiamin, Farbreaktionen geben[5]) (vgl. Acetaldehyd).

7. Weingeistige Pyrrollösung gibt mit Aldehyden bei Gegenwart von Salzsäure in der Kälte oder beim Erwärmen Rotfärbung (Ihl)[6]).

8. Färbungen treten weiter ein mit Tryptophan oder solches enthaltenden Eiweißstoffen bei Gegenwart von konzentrierten Säuren und Ferrichlorid (vgl. Formaldehyd).

Nachweis von Aldehyden.

Mit einer Auswahl obiger Reaktionen wird man im allgemeinen imstande sein, darüber zu entscheiden, ob ein vorliegender Körper (von Gemischen abgesehen) ein Aldehyd ist, wenigstens solange Ketone ausgeschlossen sind (über die Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen siehe diese).

Man wird zunächst das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung prüfen. Fallen beide Reaktionen negativ aus, so ist jedenfalls die Gegenwart eines Aldehyds ausgeschlossen. Sind die Reduktionsreaktionen positiv und treten gleichzeitig andere Reaktionen ein, so etwa die mit fuchsinschwefliger Säure, mit Diazobenzolsulfosäure und etwa eine der Fällungsreaktionen, so darf man die Anwesenheit eines Aldehyds als bewiesen erachten.

---

[1]) Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 168.
[2]) Freies Phenylhydrazin wirkt ebenso.
[3]) B. v. Bittó, Ann. Chem. **267** (1892) 372.
[4]) B. v. Bittó, Ann. Chem. **269** (1892) 377.
[5]) B. v. Bittó, Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 369.
[6]) Ihl, Chem.-Ztg. **14** (1890) 1571.

Noch sicherer geht man, wenn man auch die Döbnersche Reaktion ausführt oder die von Angeli.

Zum mikrochemischen Nachweis eignen sich besonders die Verbindungen mit den Hydrazinen und Semicarbazid.

Trennung der Aldehyde von anderen Verbindungen (mit Ausnahme der Ketone).

Die Trennung wird sich durch die unter Additions- und Kondensationsreaktionen angegebenen Körper meist leicht ausführen lassen, insbesondere durch Natriumbisulfit, Hydroxylamin, Semicarbazid und die Hydrazine. Ueber die Wiedergewinnung der Aldehyde aus diesen Verbindungen ist bereits oben das Nötige gesagt.

Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen (Velardi)[1].

Man erhitzt wenige Tropfen ätherisches Oel mit einer Spur Pilotyscher Benzolsulfhydroxamsäure[2] und weingeistiger Kalilauge, verdünnt nach dem Abkühlen mit Wasser, fügt etwas Aether hinzu und nach Neutralisation mit Salzsäure Eisenchlorid. Es tritt Rotfärbung ein (vgl. S. 113).

I. Monoaldehyde.

A. Aldehyde der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Vom gasförmigen Formaldehyd abgesehen, sind die unteren normalen Aldehyde flüssig, vom Laurinaldehyd an fest. Ihre Schmelz- und Siedepunkte sind niederer als die der zugehörigen Alkohole, so daß auch die Eigenschaft, unzersetzt flüchtig zu sein[3], sich höher hinauf erstreckt als bei den Alkoholen. Wie bei diesen, sind die unteren Glieder leicht in Wasser löslich, doch löst sich schon der Propylaldehyd schwerer in Wasser als der Propylalkohol, und die Wasserlöslichkeit nimmt nach oben zu stark ab. In Weingeist, Aether usw. lösen sich die Glieder dieser Gruppe im allgemeinen gut.

Formaldehyd $CH_2O = H.CHO$. Stechend riechendes Gas. Smp. -92^0. Sdp. -21^0. Spez. Gew. 0,8153 (bei -20^0).

Leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen Teil des Formaldehyds in Form von Paraform-

---

[1] Velardi, Gazz. chim. ital. **34** (1904) II, 66; Chem. Zentralbl. **1904** II, 733.

[2] Bereitung des Reagens siehe Reagentienliste.

[3] Die flüchtigen Aldehyde wird man zum Nachweis in Gemischen, wie immer in solchem Fall, mit oder ohne Wasserdämpfe zuerst herausdestillieren.

Uebersicht über die wichtigsten aliphatischen Monoaldehyde.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Formaldehyd	$H.CHO$	− 92°	− 21°	0,8153 (− 20°)
Acetaldehyd	$CH_3.CHO$	− 124,6°	+ 20,8°	0,78826 $\left(\frac{13^0}{4^0}\right)$
Propionaldehyd	$C_2H_5.CHO$	—	+ 48,8°	0,8066 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
n-Butyraldehyd	$CH_3(CH_2)_2.CHO$	—	+ 73—74°	0,8170 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Isobutyraldehyd	$(CH_3)_2.CH.CHO$	—	+ 63—64°; 61°	0,7938 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
n-Valeraldehyd	$CH_3(CH_2)_3.CHO$	—	+ 103,4°	0,8185 (11,2°)
Isovaleraldehyd	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO$	—	+ 92,5°	0,80405 (15°)
n-Capronaldehyd	$CH_3(CH_2)_4.CHO$	—	+ 127,9°	0,8335 (20°)
Oenanthaldehyd	$CH_3(CH_2)_5.CHO$	—	+ 155—156° (152,2—153,2°)	0,8495 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
n-Octylaldehyd	$CH_3(CH_2)_6.CHO$	—	+ 80—85° (15 mm)	0,827 (15°)
n-Nonylaldehyd	$CH_3(CH_2)_7.CHO$	—	+ 80—82° (13 mm)	0,8277 (15°)
n-Decylaldehyd	$CH_3(CH_2)_8.CHO$	—	+207—209° (755 mm)	0,828 (15°)
Laurinaldehyd	$CH_3(CH_2)_{10}.CHO$	+ 44,5°	+ 142—143° (22 mm)	—
Myristinaldehyd	$CH_3(CH_2)_{12}.CHO$	+ 52,5°	+ 168—169° „ „	—
Palmitinaldehyd	$CH_3(CH_2)_{14}.CHO$	+ 58,5°	+ 192—193° „ „	—
Stearinaldehyd	$CH_3(CH_2)_{16}.CHO$	+ 63,5°	+ 212—213° „ „	—

aldehyd (siehe S. 123). Geht durch verdünnte Natronlauge in Ameisensäure und Methylalkohol über. Bildet mit Ammoniak Hexamethylentetramin (siehe S. 120).

Gelinde Oxydationsmittel, z. B. alkalische Jodlösung, oxydieren zu Ameisensäure. Formaldehyd ist eine Substanz von großer Verbindungsfähigkeit und gibt deshalb eine große Anzahl von Reaktionen, die man meist mit dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Destillat vornehmen wird.

p-Nitrophenylhydrazon[1])

$$C_7H_7N_3O_2 = C_6H_4.NO_2.NH.N.CH_2.$$

Gelbe Nadeln (aus Benzol). Smp. 181—182°.

Diphenylmethan-Dimethyldihydrazon

$$C_{17}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_4.N.CH_3.N.CH_2]_2.$$

Weiße Blättchen. Schmilzt nach vorheriger Erweichung bei 137°.

Diphenyldihydrazon $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_4NH.N:CH_2)_2$. Smp.

---

[1]) Aus Formaldehyd und p-Nitrophenylhydrazon entsteht in der Wärme und bei Gegenwart von viel überschüssigem Formaldehyd eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_4N_5$. Kristalle (aus Benzol). Smp. 222—225°. (E. Zerner, Monatsh. f. Chemie **34** (1913) 957; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1084.

nach vorhergehendem Erweichen unscharf bei 220 °. Entsteht durch Formaldehyd in der wäßrigen Lösung des Diphenyldihydrazinhydrochlorids.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin. Smp. 187—188 °. Anhydrid 171 °.

Reaktionen. 1. Eine 0,1%ige Lösung von Morphium in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Formaldehyd eine violette Färbung (Marquis)[1]. Auch als Zonenreaktion ausführbar. Empfindlichkeit 1/100 mg Formaldehyd in Verdünnung 1 : 100000.

2. Man versetzt mit einem Tropfen einer 1%igen Phenollösung und schichtet auf konzentrierte Schwefelsäure. Karmoisinrote Zone, bei stärkerer Konzentration als 1 : 100000 über dem roten Ring eine weiße milchige Zone oder weißes eventuell rötliches Gerinnsel (Hehner)[2]. Empfindlichkeit 1 : 200000.

3. 5 ccm Flüssigkeit werden mit 2 ccm frischer (formalinfreier! Kontrollversuch!) Milch und 7 ccm eisenhaltiger Salzsäure (auf 100 ccm 25%ige Salzsäure 0,2 ccm 10%ige Eisenchloridlösung) 1/2 Minute lang zu schwachem Sieden erhitzt: Violettfärbung (Hehner)[3]. Die Reaktion wird durch den Tryptophangehalt der Milcheiweißstoffe bedingt. In der folgenden Modifikation von Heimrod und Levene[4] wird deshalb auch Tryptophan (oder 1%ige Lösung von Kasein, Eiweiß oder Wittes Pepton, eventuell Indol oder Skatol) genommen: 1 ccm der Prüfungsflüssigkeit wird mit 1—2 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und einem Tropfen einer schwachen Lösung von Tryptophan usw. in Phosphorsäure und einem Tropfen einer 5%igen Ferrichloridlösung versetzt und die kalte Flüssigkeit mit Schwefelsäure unterschichtet. Die Violettfärbung tritt auch mit anderen Aldehyden ein. Tritt sie nur bei der Heimrod-Leveneschen Modifikation, nicht aber bei der Ausführung nach Hehner ein, so ist Formaldehyd ausgeschlossen, aber ein anderer Aldehyd anwesend.

4. Wohl ebenfalls eine Tryptophanreaktion ist die von Voisenet[5]. Reagens: 1 Liter Salzsäure (spez. Gew. 1,18) + 1/4—1/2 ccm 3,6%iger Kaliumnitritlösung. Auf Zusatz von 2—3 ccm Eiweißlösung[6] und dem dreifachen Volumen Reagens tritt beim Erwärmen Rotfärbung ein,

---

[1] Marquis (Kobert), Zeitschr. f. analyt. Chem. **38** (1899) 467.

[2] Hehner, The Analyst **21**, 94; Zeitschr. f. analyt. Chem. **39** (1900) 331.

[3] Hehner, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36** (1897) 714; **39** (1900) 332.

[4] Heimrod u. Levene, Biochem. Zeitschr. **25** (1910) 18.

[5] Voisenet, Bull. Soc. Chim. France **33** (1905) 1198.

[6] Die Eiweißlösung (ca. 10%ig) erhält man, indem man ein Eiweiß energisch mit 5—7 ccm destilliertem Wasser schüttelt und koliert.

die nach 5 Minuten in Violett übergeht. Empfindlichkeit 1 : 10 000 000, wenn 20 Minuten lang auf 50° erwärmt wird.

5. Man erhitzt mit dem gleichen Volum 50%iger Natronlauge und 0,05 g Resorzin zum Sieden. Die Färbung geht über Gelb in Rot über (Empfindlichkeit 1 : 10 000 000). Statt Resorzin kann auch Phlorogluzin genommen werden (Lebbin[1]), Nierenstein)[2]). In beiden Fällen tritt die Reaktion auch mit Furfurol ein (Neuberg).

6. Man versetzt mit 1 ccm einer Lösung (oder einem erbsengroßen Stückchen) von Phenylhydrazinhydrochlorid, einigen Tropfen 5—10%iger frischbereiteter Natriumnitroprussidlösung und ca. 10 ccm Natronlauge: Erst blau, später rot (Rimini[3]), Jean)[4]). Empfindlichkeit 1 : 30 000. Statt Nitroprussid Ferricyankalium: Scharlachrot (Arnold-Mentzel).

7. 5 ccm der wäßrigen Flüssigkeit versetzt man mit 0,03 g Phenylhydrazinhydrochlorid, 4 Tropfen Eisenchloridlösung und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und setzt schließlich unter Kühlung so viel konzentrierte Schwefelsäure oder besser Alkohol hinzu, bis sich die trübe Flüssigkeit geklärt hat: Rotfärbung (Arnold-Mentzel)[5]). Empfindlichkeit 1 : 40 000.

Acetaldehyd gibt dieselbe Reaktion, aber in weingeistiger Lösung 10mal schwächer, in wäßriger Lösung nur 1 : 150; Acrolein gleichfalls positiv. Man kann auch nach Rimini 10 ccm Lösung nacheinander mit 2 ccm einer wäßrigen 4%igen Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, 6 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung und 5 ccm Salzsäure versetzen. Empfindlicher ist die Schryversche Modifikation dieser Reaktion[6]): Zu 10 ccm Lösung gibt man 2 ccm einer 1%igen frischbereiteten und filtrierten Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, dann 1 ccm frischer 5%iger Lösung von Ferricyankalium, worauf auf Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure eine prachtvolle fuchsinähnliche Färbung auftritt. Empfindlichkeit 1 : 1 000 000. Bei Gegenwart störender Farbstoffe oder besonders geringer Mengen Formaldehyd verdünnt man nach Zusatz der Reagentien mit Wasser, äthert aus und

[1]) Lebbin, Pharm. Ztg. **42** (1897) 18.

[2]) Nierenstein, nach Chem. Zentralbl. **1905** II, 169.

[3]) Rimini, Bull. Soc. Chim. France [3] **20** (1898) 896.

[4]) Jean, siehe Apoth.-Ztg. **1912**, 159; auch Jahresber. der Pharm. **1899**, 623.

[5]) Arnold-Mentzel, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. **5** (1902) 353.

[6]) Schryver, Proc. Roy. Soc. B. **82**, 226.

kann durch Ausschütteln des Aethers mit starker Salzsäure die Färbung wieder erhalten.

8. Mit Methyl-p-amino-m-Kresol Rotfärbung (G. Kimpflin)[1].

9. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure (1%ig) grüne Zone, beim Schütteln grüner Niederschlag (Grafe), mit Carbazol-Schwefelsäure blau oder grünlichblau (Gabutti), mit Benzoylsuperoxyd und Schwefelsäure Rotfärbung (Golodetz).

Mikrochemie (Romijn)[2]. Formaldehyd wird mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne gedampft unter zeitweisem Zusatz von Ammoniak. Es hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand: Hexamethylentetramin.

$$\underset{\text{Formaldehyd}}{6\,HCHO} + 4\,NH_3 = 6\,H_2O + \underset{\text{Hexamethylentetramin}}{6(CH_2)_6N_4}$$

Der Rückstand kann folgendermaßen mikrochemisch weiter untersucht werden: Man löst ihn in etwa 4 Tropfen Wasser. Je einen Tropfen der Lösung prüft man auf dem Objektträger

a) mit einem Tropfen einer gesättigten Quecksilberchloridlösung: sofort oder nach kurzer Zeit regulärer kristallinischer Niederschlag; bald drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. Empfindlichkeit 1 : 500 000. Zusatz von wenig Weingeist verstärkt die Empfindlichkeit;

b) mit einem Tropfen einer Kaliumquecksilberjodidlösung[3]) und einer sehr geringen Menge verdünnter Salzsäure: hexagonale sechsseitige, hellgelb gefärbte Sterne. Empfindlichkeit 1 : 10 000.

Nachweis von Formaldehyd neben anderen Verbindungen.

Will man auf Grund dieser Reaktionen Formaldehyd nachweisen, so wird man sie zunächst am besten, wie schon oben bemerkt, mit den Destillaten vornehmen. Doch kann man auch so Formaldehyd bekommen, der erst während der Destillation gebildet wird, z. B. aus Hexamethylentetramin bei Gegenwart von Säuren.

Mit dem Destillat wird man zunächst etwa 2—3 Farbenreaktionen anstellen, z. B. die nach Marquis (1.), Hehner (2. und 3.) und Schryver (7.). Fallen sie negativ aus, so ist Formaldehyd ausgeschlossen, positiver Ausfall ist nicht ganz sicher beweisend, da es

---

[1]) G. Kimpflin, Compt. rend. **144** (1907) 148.

[2]) Romijn, Zeitschr. f. analyt. Chem. **36** (1897) 44.

[3]) Eine 10%ige Jodkaliumlösung wird unter Erwärmen und Umrühren mit so viel Quecksilberjodid versetzt, daß ein Teil desselben ungelöst bleibt. Die Lösung wird nach dem Erkalten filtriert.

nicht völlig ausgeschlossen ist, daß auch andere Aldehyde gleiche oder ähnliche Reaktionen geben. Man zieht deshalb besonders die mikrochemische Reaktion nach Romijn heran. Auch bei Anwendung von Diphenylhydrazin (siehe oben) kann man sich vor Irrtum schützen, wenn man das doppelte Volum Alkohol zusetzt oder den Niederschlag mit starkem Alkohol auskocht, bis er rein gelb ist. Die Niederschläge aller anderen Aldehyde lösen sich dann mit Ausnahme des Formaldehydniederschlages (Neuberg)[1]. In diesem Verhalten liegt auch gleichzeitig eine Trennung des Formaldehyds von anderen Aldehyden.

Zum Nachweis von Formaldehyd neben anderen Körpern kommt außerdem das Verfahren in Betracht, das Curtius und Franzen[2] zum Nachweis von Formaldehyd in den Blättern angewandt haben. Das zuerst erhaltene Destillat, das sauer reagierte, wurde mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht und abermals der Destillation unterworfen. Dieses Destillat wurde längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd durchgerührt, um die Aldehyde in Säuren zu verwandeln. Nach Zusatz von Barytwasser wurde von Silber und Silberoxyd abfiltriert, und das Filtrat der Destillation unterworfen, wodurch die vorhandenen Alkohole und Ketone abgetrieben wurden. Der Destillationsrückstand wurde eingedampft und nach Zusatz von Wasser und Phosphorsäure (auf 60 ccm Wasser 30 ccm 50%ige Phosphorsäure) der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat wurde ausgeäthert (weil trübe), die wäßrige Lösung neutralisiert, ziemlich weit eingedampft und dann auf Ameisensäure (siehe S. 277) geprüft.

Nachweis von Spuren von Formaldehyd in Gegenwart von Acetaldehyd.

Die Färbung, die fuchsinschweflige Säure mit Acetaldehyd gibt, verschwindet allmählich, die mit Formaldehyd entstehende nimmt mit der Zeit zu und ist sehr beständig. Der Unterschied wird verstärkt durch Zusatz von Schwefelsäure (Denigès)[3]. Der Nachweis von 1/100 mg Formaldehyd und noch weniger läßt sich in 5 ccm 2‰iger Aldehydlösung in Gegenwart von 1,2 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,66) durch die violette Färbung und Absorptionsband im Orange erbringen.

[1] Neuberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 1962.
[2] Curtius u. Franzen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 1715.
[3] Denigès, Compt. rend. **150** (1910) 529.

Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln u. dgl.

Meistens wird man aus der mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen (siehe unten) destillieren und den Formaldehyd im Destillat nachweisen. Eine Unterscheidung zwischen Formaldehyd selbst und solchen Stoffen, die unter den Bedingungen der Destillation Formaldehyd abgeben, ist so nicht möglich.

1. In Fleisch. Amtliches Verfahren: „30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in 200 ccm Wasser gleichmäßig verteilt und nach ½stündigem Stehen in einem Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 25%igen Phosphorsäure versetzt. Von dem bis zum Sieden erhitzten Gemenge werden unter Einleiten eines Wasserdampfstromes 50 ccm abdestilliert. Das Destillat wird filtriert. Bei nichtgeräuchertem Fleische werden 5 ccm des Destillats mit 2 ccm frischer Milch und 7 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124, welche auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10%igen Eisenchloridlösung enthält, in einem geräumigen Probiergläschen gemischt und etwa eine halbe Minute lang in schwachem Sieden erhalten. Durch Vorversuche ist festzustellen, einerseits, daß die Milch frei von Formaldehyd ist, anderseits, daß sie auf Zusatz von Formaldehyd die Reaktion gibt. Bei geräucherten Fleischwaren ist ein Teil des Destillats mit der vierfachen Menge Wasser zu verdünnen und 5 ccm der Verdünnung in derselben Weise zu behandeln. Die Gegenwart von Formaldehyd bewirkt Violettfärbung. Tritt letztere nicht ein, so bedarf es einer weiteren Prüfung nicht. Im anderen Falle wird der Rest des Destillats mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt und in der Weise unter zeitweiligem Zusatze geringerer Mengen Ammoniakflüssigkeit zur Trockne verdampft, daß die Flüssigkeit immer eine alkalische Reaktion behält. Bei Gegenwart von nicht zu geringen Mengen von Formaldehyd hinterbleiben charakteristische Kristalle von Hexamethylentetramin.“ Diese werden nach der Romijnschen mikrochemischen Methode (siehe S. 120) weiter untersucht.

2. In Milch. Man destilliert entweder wie oben oder führt einige Reaktionen direkt mit der Milch aus.

a) Die Milch wird mit konzentrierter Schwefelsäure, die ein wenig Salpetersäure (1 Tropfen auf 100 ccm) oder Eisenchlorid enthält, unterschichtet: Violetter oder blauer Ring (bei Spuren erst nach ½—1 Stunde).

b) 5 ccm Milch schüttelt man mit 10 ccm einer Mischung von

0,1 ccm konzentrierter Salpetersäure und 100 ccm konzentrierter Salzsäure stark, erwärmt dann 10 Minuten in einem Wasserbad auf 50° und kühlt rasch auf 50° ab: Violettfärbung (Leach, Shrewsbury-Knapp)[1].

Am besten wird man zunächst die direkten Proben machen und nur bei deren positivem Ausfall destillieren.

Paraformaldehyd (Paraform, Trioxymethylen) $(CH_2O)_x$. Weiße, undeutlich kristallinische Masse. Sublimiert unter 100°. Smp. des Sublimierten 171—172°. Unlöslich in kaltem Wasser, Weingeist und Aether. Riecht nach Formaldehyd, in den er beim Erhitzen übergeht.

Acetaldehyd $C_2H_4O = CH_3CHO$. Flüssigkeit. Smp. — 124,6°. Sdp. + 20,8°. Spez. Gew. 0,78826 $\left(\frac{13^0}{4^0}\right)$. Mischbar unter Temperaturerhöhung mit Wasser und Weingeist, ohne solche mit Aether. Ist aus der wäßrigen Lösung durch Chlorcalcium abzuscheiden. Zersetzt sich unter Bräunung mit Aetzkali. Gibt die üblichen Reduktionsreaktionen: mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel. Leicht zu Essigsäure oxydierbar.

Phenylhydrazon $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5NH . N . CH . CH_3$. α-Form. Smp. 98° (aus alkalischem Alkohol). β-Form. Smp. 56° (aus 75%igem mit verdünnter HCl versetztem Alkohol). Mischform (aus Wasser). Smp. 80—81°.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_8H_9N_3O_2 = C_6H_4NO_2 . NH . N . CH . CH_3.$$

Dunkelgoldgelbe Nadeln. Smp. 128,5°. Mit Natronlauge dunkelrot. Löslich in Weingeist, Aceton, Aether, Ligroin, unlöslich in Petroläther.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_8H_9N_2Br = C_6H_4Br . NH . N . CH . CH_3.$$

Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). Smp. 87°.

p-Nitrobenzyläthylidenmerkaptal

$$C_{16}H_{16}O_4S_2N_2 = (NO_2 . C_6H_4 . CH_2S)_2 . CH . CH_3.$$

Farblose mikroskopische Blättchen. Smp. 82°.

---

[1]) The Analyst **34** (1909) 12; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909), 327. Aehnlich ist die Reaktion von Friese (Pharm. Zentralhalle **54** [1913] 759), die nur bei Gegenwart von Spuren von Formaldehyd eintritt: 5 ccm Milch werden mit 10 ccm Salzsäure (1,19), die in 300 ccm einen Tropfen Salpetersäure (25 v. H.) enthalten, in einem Schüttelzylinder kräftig durchgeschüttelt. Es entsteht eine farblose oder leicht gelbliche Lösung. Bei Anwesenheit von Spuren von Formaldehyd entsteht sofort eine blauviolette Färbung, die sich beim Stehen noch verstärkt und mehrere Tage bestehen bleibt (Empfindlichkeit 1 : 50 000). Die Milch muß eventuell mit formalinfreier verdünnt werden.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin. Smp. 139 bis 140°. Anhydrid. Smp. 174°.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$$C_{19}H_{24}N_4 = CH_2[CH_3CH : N . N(CH_3) . C_6H_4]_2.$$

Weiße Blättchen. Smp. 114°.

Semicarbazon $C_3H_7NO_3 = CH_3CH:N.NHCONH_2$. Weiße Nadeln (aus Wasser oder Weingeist) mit starker Polarisation und Auslöschungswinkel von 33°. Smp. 162°.

Reaktionen:

1. Jodoformreaktion (siehe S. 166).

2. Reaktion von Auld und Hantzsch[1]). Einige Tropfen $\frac{n}{10}$-Sublimatlösung werden mit Kalilauge versetzt, bis das Gemisch eben stark alkalisch reagiert. Alsdann werden 2—3 ccm der auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzugesetzt und die Mischung kurze Zeit erhitzt. Es bildet sich weißer Trimerkuridialdehyd $[2\,C_2H_4O + 3\,HgO]_x$. Ist die Reaktion (bei sehr geringen Mengen von Acetaldehyd) zweifelhaft, so säuert man mit Essigsäure an, die das Quecksilberoxyd löst und die Aldehydverbindung ungelöst läßt. Empfindlichkeit 1 : 6000. Die Verbindung wird, wie schon vorher Nef festgestellt hatte, durch starke Säuren unter Regeneration von Acetaldehyd zersetzt.

3. Reaktion von Simon[2]). Mit einigen Tropfen einer wäßrigen Lösung von Trimethylamin[3]) und stark verdünnter, eben gefärbter Lösung von Natriumnitroprussid entsteht allmählich blaue Färbung. Gut sichtbar in Verdünnung 1 : 1000, Grenze 1 : 25 000. Verschwindet bei Anwesenheit solch geringer Mengen nach 1/4 Stunde wieder; auch bei größeren Mengen durch Zusatz von Essigsäure nach kurzem Uebergang in Violett. (Aceton gibt Rotfärbung, die aber bereits verdeckt wird, wenn Aldehyd zu Aceton wie 1 : 1000.)

4. Reaktion von Windisch[4]). Mit m-Phenylendiaminhydrochlorid gibt Aldehyd in verdünnten Lösungen (bis 1 : 2 000 000) gelbe Zone oder Farbe, die durch Alkali verschwindet und mit Salzsäure wiederkehrt. In konzentrierteren Lösungen dunkelbraunrote harzige

---

[1]) Auld u. Hantzsch, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 38 (1905) 2684.

[2]) Simon, Journ. pharm. chim. [6] 7 (1898) 136.

[3]) Nach Rimini (Zeitschr. f. anal. Chem. 43 [1904] 517) ist die Reaktion durch eine Verunreinigung des Trimethylamins bedingt (sie trat mit dem von mir benützten Präparat ein); es ist deshalb Diäthylamin vorzuziehen. Gut geht die Reaktion mit Piperazin.

[4]) Windisch, Zeitschr. f. anal. Chem. 27 (1888) 514.

Masse, deren Lösungen (in Weingeist oder Wasser) im durchfallenden Licht blutrot sind, im auffallenden prachtvoll grüne Fluoreszenz zeigen.

Aehnliche Färbungen treten noch mit vielen anderen Aldehyden ein (B. v. Bittó).

5. Nitroprussidnatrium und Alkali: Kirschrot, auf Zusatz von Essigsäure allmählich verschwindend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Violettrot, dann Essigsäure gelbrot.

6. Gibt man zu 5 ccm Lösung 10 Tropfen einer 4%igen wäßrigen Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid, 4 Tropfen wäßriger 2½%iger Lösung von Nitroprussidnatrium und 1 ccm Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Acetaldehyd dunkelrot (Jean).

7. Erhitzt man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Acetaldehyd mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung, 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und ein wenig Thiophen (oder Handelsbenzol) im siedenden Wasserbad, so tritt kirschrote Färbung auf.

Mikrochemie. 1. Semicarbazon (siehe oben).

2. Chinaldinreaktion. Beruht darauf, daß aus Acetaldehyd und Anilin bei Gegenwart von Kondensationsmitteln Chinaldin (Methylchinolin) entsteht:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{2\,CH_3CHO} = \underset{\text{Chinaldin}}{C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH = CH \\ \cdot \qquad | \\ N \;= C\,.\,CH_3 \end{matrix}} + 2\,H_2O + 2\,H.$$

Nach Behrens[1]) wird die Reaktion folgendermaßen ausgeführt: Aus der zu untersuchenden Flüssigkeit destilliert man nach Zusatz von Schwefelsäure den vierten Teil ab, säuert das Destillat mit Essigsäure an und schüttelt mit 1 Tropfen Anilin. Nach einiger Zeit schüttelt man mit Petroläther aus, läßt diesen verdunsten, erhitzt den Abdampfrückstand mit dem vierfachen Volum konzentrierter Salzsäure 1 Stunde zum Sieden und dampft ein. Die mit 1 Tropfen Wasser bewirkte Lösung des Rückstands gibt zwei Reaktionen: a) Mit Ferrocyankalium und Salzsäure entstehen rötlichgelbe, schiefwinklige Stäbchen und Rosetten oder lange Nadelbüschel. b) Mit Platinchlorid lichtgelbe Kuboide.

Unterschiede zwischen Acet- und Formaldehyd.

1. Mit Diazobenzolsulfosäure gibt nur Acetaldehyd auch in geringer Menge eine Rotfärbung. Selbst mehrere Tropfen der 35%igen

[1]) Behrens, Chem.-Ztg. 26 (1902) 1125.

Formaldehydlösung reagieren nicht; größere Mengen lassen langsam Färbung eintreten, die aber spätestens in 24 Stunden wieder verschwindet, während die mit Acetaldehyd bestehen bleibt.

2. Die Reaktion von Simon tritt mit Formaldehyd nicht ein, ebenso nicht die mit Nitroprussidnatrium und Alkali (Formaldehyd wirkt entfärbend), mit Dinitrobenzolalkali und die Jodoformreaktion.

3. Reaktion von Ley[1]). Reagens: 1 g HgO aufgelöst in 100 g 5%iger Natriumsulfitlösung. Setzt man dazu die verdünnte Aldehydlösung und 10%ige Lösung von Pottasche bis zur alkalischen Reaktion, dann tritt nur mit Acetaldehyd Niederschlag ein.

4. Umgekehrt gibt Acetaldehyd kaum eine der typischen Formaldehydreaktionen, also nicht die Reaktionen von Marquis, Rimini, Lebbin.

5. Bei der Reaktion von Jean (siehe S. 119) bewirkt Acetaldehyd rote, Formaldehyd blaue Färbung.

6. Ueber das Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure siehe S. 121.

Nachweis von Acetaldehyd in Weingeist.

Man begnügt sich zu diesem Zweck gewöhnlich damit, einige Aldehydreaktionen mit dem Weingeist selbst auszuführen. Sicherer ist es, man destilliert von 40—50 ccm Weingeist 10 ccm ab und verwendet diese.

1. Reduktion der Tollensschen Silberlösung. Kann im Weingeist selbst auch durch Extraktivstoffe bedingt sein, die aus den Fässern herausgelöst werden.

2. Mit Neßlers Reagens. Ausführung nach E. Schmidt[2]). „10 ccm Alkohol, mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt, werden mit 2 ccm reinen, gegen Neßlersches Reagens indifferenten Chloroforms geschüttelt, das wieder abgeschiedene Chloroform mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt und mit einigen Tropfen Neßlerschem Reagens durchgeschüttelt." Bei Gegenwart von Aldehyd färbt sich letzteres gelb oder gelbrot.

3. Mit m-Phenylendiaminhydrochlorid (10%ige wäßrige Lösung) nach Windisch. Die gelbe Färbung (siehe oben) muß spätestens in 5 Minuten auftreten, da später auch reiner Weingeist Färbung gibt.

Paraldehyd $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$. Schlafmittel. Brennend schmeckende Flüssigkeit. Smp. 10,5°. Sdp. 123—125°. Spez. Gew.

---

[1]) Ley, Journ. Pharm. Chim. [6] 22 (1905) 107.

[2]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrb. d. pharm. Chem. (5. Aufl.) 2. Bd. I (1910) 237.

0,995—0,998 (15°). Mit Weingeist und Aether mischbar. In 8,5 Teilen Wasser löslich. Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Verbindet sich unzersetzt nicht mit Ammoniak, Natriumbisulfit, Hydroxylamin und reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch alkalische Kupferlösung, auch nicht bei kurzem Erwärmen. Paraldehyd geht leicht in Aldehyd über, so durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und gibt dann dessen Reaktionen. Wird bei Gegenwart von Alkali durch Perhydrol zu Essigsäure oxydiert (G. Heyl)[1].

Nitroprussidnatrium und Alkali: Rotgelb, mit Essigsäure allmählich verschwindend.

Nachweis von Acetaldehyd in Paraldehyd.

Durch die Reduktionsreaktionen und die Reaktion von Simon (siehe S. 124).

Propionaldehyd $C_3H_6O = CH_3 . CH_2 . CHO$. Flüssigkeit. Sdp. 48,8°. Spez. Gew. 0,8066 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Löslich in 5 Teilen Wasser (20°).

α-Aethyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{10}H_6 \langle {N : C . C_2H_5 \atop C : CH} \rangle$ (mit COOH am C : CH). Farblose kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Smp. 283°.

Nachweis durch Ueberführung in Skatol nach E. Fischer[2].

Das Reaktionsprodukt, das man durch gelindes Erwärmen von einigen Tropfen Propionaldehyd mit der doppelten Menge Phenylhydrazin erhält, wäscht man mit stark verdünnter Essigsäure aus, filtriert und erhitzt das zurückbleibende Oel mit der gleichen Menge Zinkchlorid auf 180°. Es bildet sich das am Geruch erkenntliche Skatol. (Ueber dessen Reaktionen siehe Skatol.)

Nitroprussidnatrium und Alkali: Braunrot, mit Essigsäure allmählich verschwindend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Bräunlichrot, mit Essigsäure gelblichrot werdend.

n-Butyraldehyd $C_4H_8O = CH_3(CH_2)_2 . CHO$. Flüssigkeit. Sdp. 73—74°. Spez. Gew. 0,8170 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Löslich in 27 Teilen Wasser.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$$C_{23}H_{32}N_4 = [C_3H_7 . CH : N . N(CH_3) . C_6H_4]_2 . CH_2.$$

Smp. 71°.

Isobutyraldehyd $C_4H_8O = (CH_3)_2CH . CHO$. Flüssigkeit. Sdp. 63—64° (61°). Spez. Gew. 0,7938 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Löslich in 9 Teilen Wasser von 20°.

---

[1] G. Heyl, Apoth.-Ztg. **26** (1913) 720.

[2] E. Fischer, Ann. Chem. **236** (1886) 138.

α-Isopropyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{17}H_{15}NO_2 = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N : C . CH(CH_3)_2 \\ C : CH \\ COOH \end{matrix}$.
Fleischgelbe Nadeln. Smp. 266°.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Gelbrot, auf Zusatz von Essigsäure bleibend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Rotviolett, auf Zusatz von Essigsäure gelbrot.

n-Valeraldehyd $C_5H_{10}O = CH_3(CH_2)_3CHO$. Flüssig. Sdp. 103,4°. Spez. Gew. 0,80405 (15°).

Nitroprussidnatrium und Alkali: Rot mit violetter Nuance, mit Essigsäure allmählich verschwindend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Kirschrot, mit Essigsäure gelblichrot.

Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O = (CH_3)_2CH . CH_2 . CHO$. Flüssig. Sdp. + 92,5°. Spez. Gew. 0,80405 (15°). Kann durch seinen charakteristischen Geruch und durch die Ueberführung in Isovaleriansäure identifiziert werden.

α-Isobutyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{18}H_{17}NO_2 = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N : C . C_4H_9 \\ C : CH \\ COOH \end{matrix}$. Farblose, glänzende Blättchen (aus Essigäther). Smp. 251°.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Keine Färbung.

Oenanthol (Oenanthaldehyd) $C_7H_{14}O = CH_3(CH_2)_5 . CHO$. Flüssig. Sdp. + 155—156° (152,2—153,2°). Spez. Gew. 0,8495 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$$C_{29}H_{44}N_4 = [C_6H_{13} . CH : N . N . (CH_3) . C_6H_4]_2 . CH_2.$$

Smp. 57°.

α-Hexyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{20}H_{21}NO_2 = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N : C . C_6H_{13} \\ C : CH \\ COOH \end{matrix}$. Kleine, fleischfarbene Kristalle. Smp. 291°.

Oxim $C_7H_{15}NO = C_6H_{13}CHN . OH$. Tafeln (aus Alkohol). Smp. 55,5°; 57—58°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Wäßrige Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Rötlichbraun, mit Essigsäure allmählich verschwindend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Rot.

n-Decylaldehyd $C_{10}H_{20}O = CH_3(CH_2)_8 . CHO$. In Aurantiaceenölen u. a. Flüssig. Sdp. 207—209° (755 mm). Spez. Gew. 0,828 (15°). Riecht nach Apfelsinenschalen.

Semicarbazon $C_{11}H_{23}N_3O = CO \langle \begin{matrix} NHN : CH . C_9H_{19} \\ NH_2 \end{matrix}$. Smp. 102°.

α-Nonyl-β-naphthocinchoninsäure $C_{23}H_{27}NO_2$. Smp. 237°.

Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$. In ätherischen Oelen. Kristallinische Masse oder glänzende Blättchen. Smp. 44,5°. Sdp. 142—143° (22 mm).

Semicarbazon $C_{13}H_{27}N_3O = CO \langle \begin{matrix} NH . N : CH . C_{11}H_{23} \\ NH_2 \end{matrix}$. Smp. 101,5—102,5°.

B. Olefinische Aldehyde.

Acrolein $C_3H_4O = CH_2 : CH . CHO$. Zersetzungsprodukt des Glyzerins und der Fette. In bitteren Weinen. Unangenehm riechende Flüssigkeit mit heftiger Einwirkung auf Schleimhäute. Sdp. 52,5°. Löslich in 40 Teilen Wasser.

Exakt ist folgender Nachweis (Oechsner de Coninck)[1]): Man leitet die Acroleindämpfe in Wasser ein, läßt einen Sauerstoffstrom hindurchgehen, behandelt mit Silberoxyd und konzentriert. Das acrylsaure Silber (siehe S. 303) scheidet sich aus und kann analysiert werden.

Die zum Nachweis des Acroleins herangezogenen Farbenreaktionen sind mit Vorsicht zu benutzen, weil sie nicht selten auch mit anderen Aldehyden ähnlich auftreten.

1. Mit Nitroprussidnatrium und Piperidin tritt enzianblaue oder bei weniger Acrolein grünliche Färbung ein (Empfindlichkeit 1:3000). Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge erst rosaviolett, dann rostfarbig, durch Eisessig blaugrün, Wasserstoffperoxyd schmutzigbraun. Mit Dimethylamin statt Piperidin ist die Reaktion weniger empfindlich. Sie tritt auch mit Acetaldehyd ein[2]).

2. Voisenets[3]) Formaldehydreagens (siehe Reagentien) gibt mit Acrolein in Lösungen von 1 : 500—1 : 2000 eine grüne, mit verdünnterer Lösung erst grüne, dann grünlichblaue Färbung. Absorptionsband im Rot. Empfindlichkeit höher als 1 : 1 000 000.

3. Nitroprussidnatrium und Alkali: Kirschrot, dann braunrot, ohne Veränderung durch Essigsäure.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Violettrot, mit Essigsäure gelblichrot.

4. Mit Salzsäure und Phlorogluzin rotbraune, mit Orzin rote, mit Resorzin hellbraune Flocken.

5. Mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure Heliotropfärbung[4]).

Mikrochemie: p-Nitrophenylhydrazon; orangefarbene, aus Nadeln zusammengesetzte Sternchen (Behrens)[5]).

α-β-***Hexylenaldehyd.*** In Blättern.

$C_6H_{10}O = C_5H_9 . CHO = CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CHO$.

---

[1]) Nach Chem. Zentralbl. **1912** II, 1989.

[2]) Lewin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 3388.

[3]) Voisenet, Journ. Pharm. Chim. [7] **2** (1910) 214.

[4]) Barbet und Jandrier, nach Chem. Zentralbl. **1897** II, 227.

[5]) Behrens, Chem.-Ztg. **27** (1903) 1105.

Farbloses Oel mit eigentümlichem, charakteristischem Geruch. Sdp. 47—48° (17 mm). Spez. Gew. 0,8470 $\left(\frac{17{,}9^0}{4^0}\right)$. Geht durch Oxydation mit Silberoxyd in Hexylensäure (Smp. 32—33°) über.

Benzhydrazid $C_{13}H_{16}N_2O = C_5H_9CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Farblose, blättrige Kristalle (aus 3 Teilen Ligroin + 1 Teil Benzol). Sintert bei 110°, schmilzt bei 112—113°. Leicht in Benzol, schwer in Ligroin löslich.

p-Nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = NO_2.C_6H_4NH.N.CH.C_5H_9$. Rotbraune Blättchen mit metallischem Oberflächenschimmer. Smp. 137° unter vorherigem Sintern.

Citronellal [1] $C_{10}H_{18}O = \frac{CH_2}{CH_3}\!\!>\!C.(CH_2)_3.CH.(CH_3).CH_2.CHO.$

In ätherischen Oelen von Eukalyptusarten, von Andropogon Nardus L. (Citronellöl) u. a. Flüssigkeit von melissenartigem Geruch. Sdp. 205 bis 206°. Spez. Gew. 0,855 (20°). $n_{D_{20}} = 1{,}448$. Rechts- oder linksdrehend. Leicht in 96%igem und in 4 Teilen 70%igem Weingeist löslich.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O$. Weiße Blättchen. Smp. 84° (r-Form 96°). Leicht löslich in Weingeist usw.

Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure

$$C_{23}H_{25}NO_2 = C_{10}H_6\!<\!\begin{array}{l}N:C.C_9H_{17}\\ C:\dot{C}H\\ \quad\dot{C}OOH\end{array}.$$

Farblose Nadeln. Smp. 225°.

Ein weiterer Nachweis besteht nach Semmler [2]) darin, daß man das durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Produkt verseift, das dadurch entstehende Isopulegol zu Isopulegon oxydiert und von diesem das Semicarbazon, Smp. 173°, darstellt.

Olefinischer Aldehyd mit zwei Doppelbindungen.

Citral (Geranial) $C_{10}H_{16}O = \frac{CH_2}{CH_3}\!\!>\!C.(CH_2)_3.C.CH_3:CH.CHO.$

In vielen ätherischen Oelen. Citronenartig riechende Flüssigkeit.

Gemisch zweier Isomeren a und b. Leicht in 96%igem und in 2,5 Teilen 70%igem Weingeist löslich.

Citral a. Sdp. 118—119° (20 mm). Spez. Gew. 0,8898 (20°). $n_D = 1{,}4891$.

Citral b. Sdp. 117—118° (20 mm). Spez. Gew. 0,8888 (20°). $n_D = 1{,}4895$.

---

[1]) Citronellal ist ein Gemisch von zwei Formen. Näheres siehe H. Rupe u. A. Jäger, Ann. Chem. **402** (1914) 150.

[2]) Semmler, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 2016; Tiemann u. Schmidt, ebenda **29** (1896) 913.

Citryl-β-naphthocinchoninsäure

$$C_{23}H_{23}NO_2 = C_{10}H_6 < \begin{matrix} N:C.C_9H_{15} \\ C:CH \\ COOH + \frac{1}{2}H_2O \end{matrix},$$

identisch für beide Modifikationen. Citronengelbe Blättchen. Smp. 198 bis 200°.

Semicarbazon a $C_{11}H_{19}N_3O$. Smp. 164°. Semicarbazon b 171°. Smp. des Gemisches 135°.

Löst man 5 Teile Citral in 30 Teilen Eisessig auf und versetzt mit der Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser, so fällt Semicarbazon a aus; aus der Mutterlauge kann b gewonnen werden (Tiemann).

Läßt man 15,2 g Citral und 20 g Acetylaceton mit 10 Tropfen Piperidin bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich allmählich Kristalle des Citryliden- bis -Acetylacetons ab. Hellgelbe Warzen. Smp. 46—48°.

Nachweis des Citrals neben Citronellal.

Man stellt die β-Naphthocinchoninsäuren dar und kristallisiert sie aus Weingeist um. Man kann dadurch das in Weingeist schwerer lösliche Derivat des Citrals von dem leichter löslichen des Citronellals trennen.

C. Terpenaldehyde.

d-***Perillaaldehyd*** $C_{10}H_{14}O$. Im Oel von Perilla nankinensis und einem falschen Kampferöl. Sdp. 99—104° (9 mm). d $\frac{18}{15}$ 0,965 $[\alpha]_D + 135{,}6°$. n_D 1,50803.

Oxim $C_{10}H_{15}NO$. Smp. 102°.

Myrtenal $C_{10}H_{14}O$. In einem falschen Kampferöl. Sdp. 89—92° (11 mm). d_{20^0} 0,9859 $[\alpha]_D + 13{,}6°$. n_D 1,50618.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}N_3O$. Smp. 230°.

Phellandral (Tetrahydrocuminaldehyd) $C_{10}H_{16}O$. Im Oel von Cuminum Cyminum L. Kümmelähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 220—230°. Spez. Gew. 0,9445 (15°). Linksdrehend. $[\alpha]_D = -36° 30'$. $n_{D20^0} = 1{,}4911$.

Gibt mit Silberoxyd die Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Smp. 144—145°.

Oxim $C_{10}H_{17}NO$. Sechsseitige Tafeln. Smp. 87—88°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$. Smp. 167—168°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O$. Nadeln. Smp. 202—204°.

D. Aldehyde der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gesättigter Seitenkette.

Die aromatischen Aldehyde zeigen im allgemeinen dieselben Reaktionen wie die aliphatischen, unterscheiden sich aber doch von ihnen in mehreren Punkten.

1. Sie reduzieren alkalische Kupferlösung nicht (Tollens)[1].

2. Sie geben mit p-Diazobenzolsulfosäure nicht direkt eine rotviolette Färbung, sondern erst nach Zusatz von Natriumamalgam (E. Fischer und Penzoldt)[2].

3. Sie geben mit alkoholischem Aetzalkali die zugehörigen Alkohole und Säuren

$$2\,RCHO + KOH = RCOOK + RCH_2OH,$$

während die meisten aliphatischen Aldehyde unter diesen Umständen verharzen (Cannizzaro)[3].

Benzaldehyd $C_7H_6O = C_6H_5 . CHO$. In ätherischen Oelen von Rosaceen u. a.

Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Erstarrungspunkt $-13{,}5^0$. Sdp. 179^0. Spez. Gew. 1,0504 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Löslich in mehr als 300 Teilen Wasser, in 1,4 Teilen 70%igem Weingeist. Geht sowohl spontan als durch Oxydationsmittel leicht in Benzoesäure (siehe dort) über.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 . NH . N : CH . C_6H_5$. Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Smp. 156^0. Leicht löslich in heißem Weingeist, Aceton und Benzol, schwer in Aether.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2)NH . N : CH . C_6H_5.$$

Braune Blättchen. Smp. 192—193^0. Löslich in heißem Weingeist, unlöslich in Ligroin. In Natronlauge hell ponceaurot, nach Zusatz von Weingeist tief violettstichig rot.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{13}H_{11}N_2Br = BrC_6H_4 . NH . N : CH . C_6H_5.$$

Gelbe Nadeln (Smp. 129^0), die sich allmählich rosa färben.

Semicarbazon $C_8H_9N_3O = CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix} . N . CH . C_6H_5$. Farblose, schiefwinklige Stäbchen. Smp. 214^0.

Semioxamazon $C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix}CO—NH_2\\|\\CONH . N : CH . C_6H_5\end{matrix}$. Weißes Pulver. Smp. 264^0 unter Gasentwicklung.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin. Smp. 193^0, des Anhydrids 200^0.

---

[1] Tollens, l. c. S. 107 Anm. 1.

[2] E. Fischer u. Penzoldt, l. c. S. 114 Anm. 3.

[3] Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. 88 (1853) 129.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$$C_{29}H_{28}N_4 = [C_6H_5 . CH : N . N(CH_3) . C_6H_4]_2 . CH_2.$$

Graues Pulver. Erweicht bei 214°; schmilzt bei 220°.

Reaktionen.

1. Ueberführung in Indigo: Man übergießt 1 Tropfen Benzaldehyd mit 1—2 ccm rauchender Salpetersäure, schüttelt 1—2 Minuten (Bildung von o-Nitrobenzaldehyd), verdünnt mit ungefähr der gleichen Menge Wasser, setzt 1 ccm Aceton hinzu und dann rasch Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. In der Flüssigkeit entsteht als blauer Niederschlag Indigo, der mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann:

$$\underset{\text{o-Nitrobenzaldehyd}}{C_6H_4(NO_2) . CHO} + \underset{\text{Aceton}}{CH_3COCH_3} = \underset{\text{o-Nitro-}\beta\text{-phenylmilchsäure-methylketon}}{C_6H_4(NO_2)CHOH . CH_2 . CO . CH_3}$$

$$2\,C_6H_4(NO_2) . CHOH . CH_2 . COCH_3 =$$

$$= \underset{\text{Essigsäure}}{2\,CH_3COOH} + 2\,H_2O + \underset{\text{Indigo.}}{C_6H_4<^{NH}_{CO}>C : C<^{NH}_{CO}>C_6H_4}$$

2. Ueberführung in Malachitgrün[1]). Erwärmt man Benzaldehyd mit dem doppelten Volum Dimethylanilin und konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 150° bis zur schwach bräunlichen Färbung (Bildung von Leukomalachitgrün), verdünnt mit 2 Teilen Wasser und fügt ein wenig Kaliumbichromat hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit orangegelb, auf Zusatz von Natriumacetat grün und scheidet Malachitgrün als grünen in Essigsäure löslichen Niederschlag ab.

$$C_6H_5CHO + \underset{\text{Dimethylanilin}}{2\,C_6H_5 . N . (CH_3)_2} = \underset{\text{Tetramethyldiaminotriphenylmethan (Leukomalachitgrün).}}{C_6H_5 . CH . [C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2} + H_2O$$

Die Leukobase geht dann durch Oxydation in die dem Malachitgrün zugrunde liegende Carbinolverbindung über.

Benzaldehyd und Dimethylanilin bilden schon bei schwachem Erwärmen mit Metaphosphorsäureäthylester Malachitgrün (Langheld)[2]).

3. Ueberführung in Benzhydroxamsäure $C_6H_5 . C(NOH)OH$. Man erwärmt Benzaldehyd mit einer wäßrigen Lösung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium (siehe Reagentien) auf 50—60°. Die Benzhydroxamsäure läßt sich dann durch Eisenchlorid nachweisen, das

---

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. **206** (1881) 122; E. u. O. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **11** (1878) 950; **12** (1879) 796; Behrens, Mikrochemische Analyse, Org. Teil I, S. 58.

[2]) Langheld, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 1860.

damit einen dunkelroten, in überschüssigem Eisenchlorid mit tief dunkelkirschroter Farbe löslichen Niederschlag gibt[1] (Angelico, Fanara).

4. Man kocht einige Tropfen der benzaldehydhaltigen Flüssigkeit mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Phenol einmal auf. Es scheiden sich rote Harzmassen ab, die nach Verdünnung mit Wasser sich in Alkali mit violettblauer Farbe lösen (Melzer)[2]. Aus der angesäuerten Flüssigkeit läßt sich der Farbstoff ausäthern.

5. Nitroprussidnatrium und Alkali, ebenso m-Dinitrobenzol negativ.

Mikrochemie: Phenylhydrazon und Semicarbazon (siehe oben).

Phenylacetaldehyd $C_8H_8O = C_6H_5 . CH_2CHO$. Leicht verharzende, nach Blütenduft riechende Flüssigkeit. Sdp. 193—194°. Spez. Gew. 1,085.

Oxim $C_8H_9NO = C_6H_5 . CH_2 . CH . NOH$. Spieße (aus Aether). Smp. 97—99°. Leicht löslich in Weingeist und Aether.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 . NH . N . CH . CH_2C_6H_5$. Prismen (aus Ligroin). Smp. 58°.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Vorübergehend rotviolett, dann braunrot, mit Essigsäure farblos.

p-***Cuminaldehyd*** (Cuminol, p-Isopropylbenzaldehyd)

$$C_{10}H_{12}O = C_6H_4(C_3H_7)CHO.$$

In ätherischen Oelen.

Flüssigkeit mit Kümmelölgeruch. Sdp. 235,5°. Spez. Gew. $0{,}9898 \left(\frac{0^0}{0^0}\right)$.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5 . NH . N : CH . C_6H_4(C_3H_7)$. Feine Nadeln (aus Ligroin). Ziemlich leicht löslich in Aether, heißem Weingeist, Ligroin. Smp. 127—129°.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{16}H_{17}N_2Br = C_6H_4Br . NH . N : CH . C_6H_4 . C_3H_7.$$

Gelbliche Nadeln. Smp. 135°. Färben sich an der Sonne rot.

β-Naphthocinchoninsäure $C_{23}H_{19}NO_2 = C_{10}H_6 \lt \begin{matrix} N:C.C_6H_4.C_3H_7 \\ C:CH \\ COOH \end{matrix}$.

Zitronengelbe Nadeln. Smp. 255°.

---

[1] Vgl. S. 112.

[2] Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 345.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH}.N.CH.C_6H_4.C_3H_7$. Smp. 201—202⁰. Blättchen (aus Weingeist).

p-Nitrobenzylmerkaptal

$C_{24}H_{24}O_4S_2N_2 = (NO_2C_6H_4.CH_2S)_2.CH.C_6H_4.C_3H_7$.

Farblose prismatische Nadeln. Smp. 84⁰.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Gelblichrot, mit Essigsäure verschwindend. m-Dinitrobenzol und Alkali: Intensiv rot, mit Essigsäure nahezu farblos.

Hydrozimtaldehyd $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH_2CH_2.CHO$. Im Ceylonzimtöl. Flüssig. Sdp. 221—224⁰ (745 mm korr.).

Semicarbazon $C_{10}H_{13}N_3O$. Smp. 130—131⁰. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Oxim $C_9H_{11}NO = C_6H_5CH_2.CH_2CH:NOH$. Lange Prismen. Smp. 93—94,5⁰.

E. Aromatische Aldehyde mit ungesättiger Seitenkette.

Zimtaldehyd $C_9H_8O = C_6H_5.CH.CH:CHO$. In Zimtölen und anderen ätherischen Oelen.

Nach Zimt riechende Flüssigkeit. Sdp. ca. 250⁰, 128—130⁰ (20 mm). E. — 7,5⁰. Spez. Gew. 1,1202 $\left(\frac{4^0}{4^0}\right)$.

Brechungsvermögen $M_\alpha = 1,60852$. $n_{D16,7} = 1,62346$. Trübe löslich in 66 Teilen 70⁰/₀igem Weingeist. Wird durch Kaliumpermanganat zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Feine Nadeln oder Platten (aus Weingeist). Smp. 168⁰.

p-Nitrophenylhydrazon

$C_{15}H_{13}N_3O_2 = C_6H_4NO_2NH.N:CH:CH:CH.C_6H_5$.

Orangerote Kristalle. Smp. 195⁰. Löslich in Weingeist, unlöslich in Petroläther.

p-Bromphenylhydrazon

$C_{15}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Gelbgrüne Nadeln (aus Weingeist). Smp. 143⁰. Färben sich an der Sonne graugrün.

p-Nitrobenzylmerkaptal

$C_{23}H_{20}O_4S_2N_2 = (NO_2.C_6H_4.CH_2S)_2.CH.CH.CH.C_6H_5$.

Farblose mikroskopische Prismen. Smp. 140⁰.

Semicarbazon $C_{10}H_{11}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH}.N.CH.CH:CH.C_6H_5$. Smp. 208⁰.

Semioxamazon $C_{11}H_{11}N_3O_2 = \begin{array}{l} CO . NH_2 \\ | \\ CO . NH . N:CH.CH:CH.C_6H_5. \end{array}$
Amorphes Pulver, sublimiert in wolligen Nädelchen. Smp. 274° (unter Zersetzung).

Das Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin gibt mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid. Smp. 125—126°.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$C_{33}H_{32}N_4 = [C_6H_5 . CH : CH . CH : N . N(CH_3) . C_6H_4]_2CH_2$.

Hellgelbe voluminöse Kristallmasse. Smp. 203°. Leicht in warmem Chloroform, nicht in Weingeist löslich.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Bräunlichrot, mit Essigsäure allmählich verschwindend.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Bräunlichrot, mit Essigsäure nahezu farblos.

F. Heterocyclische Aldehyde.

Furfurol $C_5H_4O_2 = C_4H_3O . CHO =$ (HC=CH, HC=C.CHO, Ringschluss über O). Zersetzungsprodukt von Pentosen und wohl indirekt von vielen Kohlenhydraten. In ätherischen Oelen. Farblose, sich an der Luft rasch bräunende Flüssigkeit. Sdp. 161—161,5°. Spez. Gew. 1,1594 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Brechungsvermögen $\mu_a = 1{,}51862$. Löslich in 11 Teilen Wasser (13°). Gibt mit Silberoxyd Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$. Smp. 132,6 bis 134,3°.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5 . NH . N : CH . C_4H_3O$. Hellgelbe Stäbchen oder Blättchen. Smp. 97—98°.

p-Nitrophenylhydrazon

$C_{11}H_9N_3O_3 = C_6H_4 . NO_2 . NH . N : CH . C_4H_3O$.

Dunkelrote Kristalle. Smp. 137°. In Natronlauge leicht mit himbeerroter bis rotvioletter Farbe löslich.

Semicarbazon $C_6H_7N_3O_2 = CO\!<\!\begin{array}{l} NH_2 \\ NH . N:CH.C_4H_3O \end{array}$. Smp. 197°.

Semioxamazon $C_7H_7N_3O_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CO . NH . N : CH . C_4H_3O. \end{array}$

Weiße, in gelblichweißen wolligen Nädelchen sublimierbare Masse. Smp. 264° (nach vorheriger Bräunung bei 240° und Sinterung bei 259°).

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$C_{25}H_{24}N_4O_2 = [C_4H_3O . CH : N . N (CH_3) . C_6H_4]_2CH_2$.

Weiche, aus verfilzten bräunlichgelben Kristallnadeln bestehende Masse. Smp. 201°.

β-Naphthocinchoninsäure $C_{18}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} N : C . C_4H_3O \\ C : CH \\ COOH \end{matrix} \right.$.

Große hellgelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 275°.

Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin. Smp. 158—160°.

p-Nitrobenzylmerkaptal

$C_{19}H_{16}O_5S_2N_2 = (NO_2C_6H_4 . CH_2S)_2 . CH . C_4H_3O$.

Farblose Blättchen. Smp. 87°.

Furfurol ist durch eine große Anzahl von Farbenreaktionen ausgezeichnet:

1. Furfurol gibt mit einer Lösung von Anilin in Essigsäure Rotfärbung, ebenso mit Xylidin (Schiff)[1]. Empfindlichkeit 0,0005 mg als Zonenreaktion, wenn man die Lösung des Anilinacetats mit der auf Furfurol zu prüfenden Flüssigkeit überschichtet.

Man kann auch Papierstreifen mit der Anilinlösung tränken und die Furfuroldämpfe darauf einwirken lassen.

2. Schüttelt man 5 ccm Sesamöl mit 10 ccm rauchender Salzsäure und dann noch mit einem Tropfen einer Furfurollösung, so färbt sich die wäßrige Flüssigkeit intensiv rot, noch stärker beim Erwärmen[2].

3. Versetzt man eine Mischung von 1 Teil Furfurollösung und 2 Teilen rauchender Salzsäure mit einigen Körnchen Resorzin, so kann man, wenn man nach Zusatz des Resorzins die Flüssigkeit unmittelbar vor den Spektralapparat bringt, folgendes beobachten: Während sich die Flüssigkeit allmählich dunkel färbt, werden große Teile der rechten Hälfte des Spektrums verdunkelt, bald aber tritt (und das ist das Wesentliche) ein Absorptionsstreifen im Rot auf, der, an Breite zunehmend, allmählich den bis dahin noch hellen Raum in

---

[1] Schiff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 20 (1887) 540; Zeitschr. f. anal. Chem. 27 (1888) 72.

[2] Das Sesamöl ist vorher mit Furfurol oder durch Erwärmen mit Rohrzucker und Salzsäure auf seine durch Oxyhydrochinonmethylenäther (Ring mit OH, O—CH₂—O) bedingte Reaktionsfähigkeit zu prüfen.

der Mitte ausfüllt. Letzteres kann bei geringerer Konzentration unterbleiben; der zwischen C und D gelegene Absorptionsstreifen tritt dann scharf hervor. Ist aber völlige Verdunkelung eingetreten, so bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag. Man verdünnt dann nach 10 Minuten mit etwa gleichviel Wasser, filtriert und löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in Eisessig, den man aufs Filter gießt. Die geeignet verdünnte Lösung zeigt das Absorptionsband zwischen C und D (Rosenthaler)[1].

4. Mit Aceton und rauchender Salzsäure entsteht eine Rotfärbung (Absorptionsband zwischen D und E), die rasch, spätestens nach 10 Minuten, verschwindet, wenn man das Reagenzglas im Dampfbad erwärmt (Rosenthaler)[1].

5. Phlorogluzinsalzsäure gibt dunkelgrünen, in heißem Weingeist unlöslichen Niederschlag.

6. Nitroprussidnatrium und Alkali: Gelbrot, ohne Veränderung durch Essigsäure.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Keine Färbung.

7. Mit Eiweiß (Tryptophan) und konzentrierter Salzsäure schmutzigrot bis braun (van Ekenstein und Blanksma)[2].

Mikrochemie. Brauchbar: Phenylhydrazon (siehe oben) und Furfuramid $(C_4H_3OCH)_3N_2$. Letzteres entsteht durch überschüssigen Ammoniak als Trübung, aus der nach einigen Minuten Nadeln und kleine Büschel hervorgehen (Behrens)[3].

2,5-Methylfurfurol

$C_6H_6O_2 = CH_3 . C_4H_2O . CHO =$ HC═CH, $H_3C.C$ ⟨O⟩ $C.CHO$ (Ring: HC—CH / ‖ ‖ / $H_3C.C$ — O — $C.CHO$).

Zersetzungsprodukt von Methylpentosen; auch im Nelkenöl. Flüssigkeit. Sdp. 186,5—187°. Spez. Gew. 1,1087 (18°). Löslich in 30 Teilen Wasser.

Geht durch Oxydation, unter anderem mit Silberoxyd, in Methylbrenzschleimsäure $C_6H_6O_3$ über. Plättchen. Smp. 108—110°.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{12}N_2O = C_6H_5NH . N : CH . C_4H_2O . CH_3$. Smp. 147—148°.

---

[1] Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 165.

[2] van Ekenstein u. Blanksma, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 43 (1910) 2355.

[3] Behrens, Mikrochemische Analyse, Org. T. I, 63.

p-Nitrophenylhydrazon
$C_{12}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4 . NO_2 . NH . N : CH . C_4H_2O . CH_3$.
Scharlachroter Niederschlag. Smp. 130°. In verdünnter Natronlauge langsam mit kirschroter Farbe löslich.

Semicarbazon $C_7H_9N_3O_2 = CO<{NH_2 \atop NH} . N : CH . C_4H_2O . CH_3$.
Smp. 210—211°.

Reaktionen: 1. Methylfurfurol gibt mit einer Lösung von Phlorogluzin in Salzsäure (Gesamtkonzentration der Flüssigkeit an HCl mindestens 12 %) eine rot gefärbte, in Alkohol lösliche Verbindung (Unterschied von Furfurol) (Votoček)[1].

2. Resorzinsalzsäure gibt ebenfalls intensive rote Färbung, bei stärkerer Konzentration Niederschlag. Dessen Lösung in Eisessig zeigt ein Absorptionsband in Gelb.

3. Erwärmt man 5 ccm einer Mischung von 3 Volumen 95%igem Weingeist und 1 Volum konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig auf dem Dampfbad, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und zeigt ein starkes Absorptionsband zwischen Grün und Blau. Empfindlichkeit: $^1/_{10}$ Tropfen Methylfurfurol; $^1/_8$ Tropfen Methylfurfurol neben 2 Tropfen Furfurol (Maquenne)[2].

Empfindlicher in der Modifikation von Tollens und Oshima[3]: Versetzt man die Flüssigkeit mit gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und 1 ccm einer 1%igen Lösung von Phlorogluzin in $12^1/_2$%iger Salzsäure, so zeigt die nach 5 Minuten filtrierte Lösung ein rasch breiter werdendes Band zwischen Grün und Blau. Empfindlichkeit: $^1/_{64}$ Tropfen Methylfurfurol neben 2 Tropfen Furfurol.

4. Mit Aceton und Salzsäure himbeerrote Färbung mit Absorptionsband im Gelb, das auch noch vorhanden ist, wenn man 10 Minuten im Dampfbad erhitzt (Unterschied von Furfurol) (Rosenthaler)[4].

5. Mit Anilinacetat Gelbfärbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Rot übergeht.

6. Gibt mit Dimethylanilin und Zinkchlorid oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt eine stark blaue Masse (Fenton-Millington)[5].

7. Mit Eiweiß (Tryptophan) und konzentrierter Salzsäure rot bis purpurrot.

---

[1]) Votoček, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **30** (1897) 1195.

[2]) Maquenne, Compt. rend. **109** (1889) 573.

[3]) Tollens u. Oshima, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **34** (1901) 1425.

[4]) Rosenthaler, l. c.

[5]) Fenton-Millington, Chem. News **90**, 182; Zeitschr. f. anal. Chem. **45** (1906) 650.

ω-Oxymethylfurfurol

$$C_6H_6O_3 = CH_2OH \,.\, C_4H_2O \,.\, CHO = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ HOH_2C\,.\,C \quad\; C\,.\,CHO \\ O \end{array}.$$

Zersetzungsprodukt von Hexosen und Hexosiden (Zellulose). Farbloses Oel mit blumigem, an Kamillen erinnernden Geruch, das sich an der Luft bald dunkel färbt. Sdp. 72° (0,002 mm). Spez. Gew. 1,1022 $\left(\frac{23^0}{4^0}\right)$. Löslich in 25 Teilen Wasser zu scharf brennend schmeckender Flüssigkeit.

Phenylhydrazon

$$C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5 \,.\, NH \,.\, N \,.\, CH \,.\, C_4H_2O \,.\, CH_2OH.$$

Hellgelbe Nädelchen. Smp. 140° [1]).

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{12}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4NO_2 \,.\, NH \,.\, N \,.\, CH \,.\, C_4H_2O \,.\, CH_2OH.$$

Dunkelrote Kristalle mit stahlblauem Glanz. Smp. 185°.

Semioxamazon $C_8H_9N_3O_4 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CO \,.\, NH \,.\, N : CH \,.\, C_4H_2O \,.\, CH_2OH \end{array}.$

Kleine weiße Nädelchen. Smp. 216°. Ist im heißen Wasser beträchtlich leichter löslich als das Furfurolderivat und daraus oder aus Methylalkohol zu kristallisieren.

Reaktionen: Oxymethylfurfurol ist der Körper, der die Reaktionen von Seliwanoff (siehe Fructose), die Reaktion von Molisch und andere Reaktionen der Hexosen gibt (van Ekenstein und Blanksma) [2]).

1. Mit Phenolen: Mit Resorzin- und Orzin-Salzsäure, je nach der Konzentration, rote Färbung oder Niederschlag. Der Farbstoff löst sich in Amylalkohol, besonders wenn die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert wird, in letzterem Falle auch in Essigäther. Empfindlichkeit 0,01 mg. Mit Phlorogluzin-Salzsäure dunkelbraunen Niederschlag.

Fügt man zu einer weingeistigen Lösung des Aldehyds etwas Thymol und dann einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt intensiv gelbrote, auf Zusatz von mehr Weingeist violett werdende Färbung auf (E. Erdmann) [3]).

Vermischt man eine weingeistige Lösung von Brenzkatechin mit

---

[1]) Nach Erdmann ölige Ausscheidung, während das Phenylhydrazon (Smp. 137°) zu einem Isomeren gehört.

[2]) van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekbl. **1909**, Nr. 14.

[3]) E. Erdmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 2391.

einem Tröpfchen Oxymethylfurfurol und setzt dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt prächtig rote, beim Verdünnen mit Alkohol blau werdende Färbung auf (E. Erdmann)[1].

2. Sesamölreaktion wie Furfurol. Empfindlichkeit 0,01 mg.

3. Mit Anilinacetatlösung gelb, später orange; die Lösung gibt mit β-Naphthylaminreagens (1 Teil β-Naphthylamin in 4 Teilen Eisessig) rein gelbe Färbung (Furfurol nach kurzer Zeit rötlich) (E. Erdmann).

4. Gegen Aceton-Salzsäure wie Furfurol.

5. Mit Eiweiß (Tryptophan) und konzentrierter Salzsäure zunächst rot, später violett.

Nachweis der drei Furfurole nebeneinander.

a) Nachweis des Furfurols neben Methyl- und Oxymethylfurfurol.

Ist durch die Reaktion mit Anilinacetat zu erbringen, mit dem nur Furfurol Rotfärbung gibt.

b) Nachweis des Methylfurfurols.

Man kann hierzu die Reaktionen von Maquenne und deren Modifikation von Tollens und Oshima benützen.

Will man Furfurol und Methylfurfurol gleichzeitig nachweisen, so gibt man nach Chalmot[2]) zunächst Anilinacetat hinzu und läßt dann im Licht stehen, bis die rote Anilinverbindung zersetzt ist; nach Zusatz von Salzsäure tritt dann, wenn Methylfurfurol vorhanden, von neuem Rotfärbung auf.

Eine Trennung von Furfurol und Methylfurfurol kann durch die Phlorogluzide erfolgen, von denen das des Methylfurfurols in Weingeist löslich ist[3]).

c) Nachweis des Oxymethylfurfurols.

Farbenreaktionen dürften kaum ausreichend sein, um das Oxymethylfurfurol neben den beiden anderen Körpern nachzuweisen.

Zur Trennung dürfte neben der fraktionierten Destillation die Darstellung der Semioxamazone in Betracht kommen, von denen wenigstens das des Oxymethylfurfurols durch seine größere Wasserlöslichkeit von dem des Furfurols getrennt werden kann.

---

[1]) Erdmann, l. c.

[2]) Chalmot, Amer. chem. Journ. **15**, 276 nach v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten I, 189.

[3]) Vorrichtung hierzu siehe Journal für Landwirtschaft **59**, 59.

Tabelle über einige Derivate und Reaktionen der Furfurole[1]**.**

	Furfurol	Methylfurfurol	ω-Oxymethyl-furfurol
Phenylhydrazon	Hellgelbe Nädelchen oder Blättchen Smp. 97—98°	Smp. 147—148°	Hellgelbe Nädelchen Smp. 140°
p-Nitrophenyl-hydrazon	Dunkelrote Kristalle Smp. 137°	Scharlachroter Niederschlag Smp. 130°	Dunkelrote Kristalle mit stahlblauem Glanz. Smp. 185°
Semioxamazon	Smp. 264° Schwer in siedendem Wasser löslich	—	Smp. 216° Leicht in siedendem Wasser löslich
Anilinacetat	Rot	Gelb	Gelb, später orange
Maquennesche Reaktion	—	Grün	—
Resorzin-Salzsäure	Dunkler, in Eisessig mit blauvioletter Farbe löslicher Niederschlag	Rote Färbung oder Niederschlag	Rote Färbung oder Niederschlag
Phlorogluzin-Salzsäure	Dunkelgrüner, in heißem Weingeist unlöslicher Niederschlag	Roter, in heißem Weingeist löslicher Niederschlag	Dunkler Niederschlag
Vanillin-Salzsäure	—	Rotfärbung in der Kälte mit breitem Band im Grün	—
Eiweiß-(Tryptophan-)Salzsäure	Schmutzigrot bis braun	Rot bis purpurrot	Zunächst rot, später violett

II. Dialdehyde.

Glyoxal $C_2H_2O_2 = (CHO)_2$. Goldgelbe kristallinische Masse. Smp. 15°. Sdp. 51° (776 mm). Dämpfe intensiv smaragdgrün. Polymerisiert leicht zu farblosem, in Wasser, Weingeist und Aether löslichem Sirup. Löst sich in wasserfreiem Benzol, Petroläther, Aether leicht mit gelber Farbe; sind die Lösungsmittel in geringem Maße wasserhaltig, so entstehen sofort Flocken von polymerisiertem Glyoxal. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung aber nur in der polymerisierten trimolekularen Form.

Bisphenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_5 . NH . N : CH)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Tafeln (aus Aether). Smp. 179°.

Bisnitrophenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_6 = (NO_2 . C_6H_4 . NH . N : CH)_2$. Tiefrote Kristalle (aus Nitrobenzol und Toluol). Smp. 302° (Gasentwicklung).

Kondensationsprodukt mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin. Gelber, völlig unlöslicher Niederschlag. Smp. 280—282°. Mit Benzidin entsteht eine gelb-

[1]) Unter Benützung einer Tabelle von van Ekenstein u. Blanksma.

liche, in Schwefelsäure blau lösliche Verbindung. Beim Erwärmen mit Cyankalium entsteht eine dunkelrote Färbung und später ein schwarzer, pulveriger Niederschlag.

Methylglyoxal $C_3H_4O_2 = CH_3CO . CHO$. Monomer gelbe Flüssigkeit, die bei 72° unter Bildung eines grünen Dampfes siedet und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiert. Reduziert Fehling langsam.

Bissemicarbazon $C_5H_{10}N_6O_2 = CH_3C . (N . NH . CONH_2) . CH . (N . NH . CONH_2)$. Undeutlich kristallinisches weißes Pulver. Smp. ca. 257°.

Bisphenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3 . C(N . NH . C_6H_5)CH . (N . NH . C_6H_5)$. Smp. 145°.

Kondensationsprodukt mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin

$$C_{21}H_{24}N_4O_2 = [CH_3 . CO . CH : N . N(CH_3) . C_6H_4]_2CH_2.$$

Graues Pulver. Smp. 185°.

Bisnitrophenylhydrazon

$$C_{15}H_{14}O_4N_6 = CH_3 . C(: N . NH . C_6H_4 . NO_2)CH(: N . NH . C_6H_4 . NO_2).$$

Rote Nadeln (aus siedendem Nitrobenzol und Toluol. Smp. 302—304° (Zersetzung). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt mit Natronlauge und einigen Tropfen Weingeist tiefblaue Färbung.

III. Oxyaldehyde.

A. Aliphatische Oxyaldehyde.

Der Eintritt von OH-Gruppen in Aldehyde ruft analoge Veränderungen hervor, wie ihr Eintritt in Kohlenwasserstoffe. Schmelz- und Siedepunkte (soweit die Substanzen überhaupt noch ohne Zersetzung destilliert werden können) steigen. Auch die Wasserlöslichkeit nimmt mit dem Eintritt der OH-Gruppen zu. Da die wichtigen aliphatischen Oxyaldehyde (mit den Oxyketonen) in die Gruppe der Zucker und allgemein der Kohlenhydrate gehören, so soll ihre Besprechung dort erfolgen.

B. Aromatische Oxyaldehyde (und deren Aether).

Die aromatischen Oxyaldehyde, die ihre OH-Gruppe am Benzolkern tragen, sind gleichzeitig Phenole (siehe dort) und Aldehyde. Mit ihnen mögen, des Zusammenhangs wegen, auch die wenigen hier in Betracht kommenden Aether der Phenolaldehyde abgehandelt werden.

Farbenreaktionen der Oxyaldehyde mit Alkoholen (Pauly und v. Buttlar)[1]. Man leitet im offenen Reagenzglas einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoff, ohne zu kühlen, durch die Lösung eines Oxybenzaldehyds in möglichst wasserfreiem Alkohol.

see p. 54-55

[1]) Pauly und v. Buttlar, Ann. Chem. 383 (1911) 264.

In Aethylalkohol färben sich:

Salicylaldehyd (2-Oxy-)	Hellrot
m-Oxybenzaldehyd (3-)	Nicht ausgesprochen; allmählich bläuliche Fluoreszenz
p-Oxybenzaldehyd (4-)	Weinrot
o-Protocatechualdehyd (2,3-)	Salmrot
Resorcylaldehyd (2,4-)	Sehr intensiv fuchsinrot
Gentisinaldehyd (2,5-)	Violettrot
Protocatechualdehyd (3,4-)	Dunkelviolettrot
Anisaldehyd (4-Methoxy-)	Karmoisinrot
Piperonal (3,4-Methylendioxy-)	Weinrot
o-Vanillin (2-Oxy-3-methoxy-)	Salmrot
Isovanillin (3-Oxy-4-methoxy-)	Blaurot
Vanillin (4-Oxy-3-methoxy-)	Violettblau
4-Acetobrenzcatechin	Kirschrot

I. Oxyaldehyde mit gesättigter Seitenkette.

a) Einwertige Oxyaldehyde.

Salicylaldehyd $C_7H_6O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CHO\ (2)}$. Hauptsächlich in Spiraea-Arten. Flüssigkeit. E. — 20°. Sdp. 197°. Spez. Gew. 1,1530 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Färbt, wie auch andere Oxyaldehyde, die Haut gelb. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Kann durch Chromsäure zu Salicylsäure oxydiert werden (siehe dort).

Phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,C_6H_5}$. Nadeln (aus stark verdünntem Weingeist). Smp. 142—143°[1]). Leicht löslich in heißem Weingeist und Aether, schwer in Chloroform.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,C_6H_4NO_2}.$$

[1]) Existiert in drei Modifikationen: 1. α-Hydrazon. Durch langsame Kristallisation aus 70%igem Weingeist. Grünliche, prismen- bzw. rechteckig-tafelförmige Kristalle von grünlicher Farbe, die sich am Licht allmählich gelb bis bräunlich färben. 2. β-Hydrazon. Durch rasche Abkühlung der wäßrig-alkoholischen Lösung (50—60%). Weiße Kristalldrusen farbloser Nadeln, am Licht allmählich grünlich-gelb werdend. 3. γ-Hydrazon aus Petroläther. Farblose, bei Bereitung im Licht gelbliche, im Dunkeln grünliche Kristalle, die im Licht gelblich, schließlich orange bis rötlich werden.

Rotbraune Prismen mit bläulichem Oberflächenreflex. Smp. 223 oder 227°. Leicht löslich in Weingeist, in Alkalien mit tiefroter Farbe.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,C_6H_4Br}\,.$$

Gelbliche Nadeln. Smp. 171—172°.

p-Nitrobenzylmerkaptal

$$C_{21}H_{18}O_5S_2N_2 = (NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2S)_2CH\,.\,C_6H_4OH.$$

Farblose Prismen. Smp. 152°.

Oxim $C_7H_7NO_2 = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,NOH}$. Kristalle. Smp. 57°. Leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Ligroin.

Semicarbazon $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH_2}$. Farblose Nädelchen. Smp. 225° (Zersetzung). In Alkalien gelb löslich.

Semioxamazon $C_9H_9N_3O_3 = C_6H_4<^{OH}_{CH\,.\,N\,.\,NH\,.\,CO}$ (CO | $CONH_2$). Nädelchen (aus verdünntem Weingeist). Smp. 255° (Zersetzung). Schwer in Wasser und heißem Weingeist löslich.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon

$$C_{29}H_{28}N_4O_2 = \left[C_6H_4<^{OH}_{CH\,:\,N\,.\,N(CH_3)\,.\,C_6H_4}\right]_2CH_2.$$

Amorph. Smp. 200° (nach vorherigem Zusammensintern). In Alkali mit gelber Farbe löslich.

β-Naphthocinchoninsäure

$$C_{20}H_{13}NO_3 = C_{10}H_6<^{N\,:\,C\,.\,C_6H_4OH}_{C\,:\,CH}\,.$$
(am C: COOH)

Große, farblose Kristalle. Smp. 226°.

Reaktionen: 1. Bringt man zu Salicylaldehyd oder seiner weingeistigen Lösung 1 ccm Aceton und ein Stückchen festes Aetzkali, so färbt sich dessen Rand und weiter die Flüssigkeit intensiv rot, besonders bei leichtem Erwärmen.

2. Mit Amylalkohol und Schwefelsäure siehe S. 74.

3. Nitroprussidnatrium und Alkali, sowie m-Dinitrobenzol negativ.

4. Eisenchlorid siehe oben. -

p-Oxybenzaldehyd $C_7H_6O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CHO\ (4)}$. Im Xanthorroeaharz.

Nadeln (aus Wasser). Smp. 115—116°. Schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Wäßrige Lösung mit Eisenchlorid schwach violett.

Phenylhydrazon. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 177—178°. Leicht in Aether, schwer in Weingeist löslich.

Anisaldehyd $C_8H_8O_2 = C_6H_4<{}^{OCH_3\ (1)}_{CHO\ (4)}$. In ätherischen Oelen, besonders den Anisölen. Smp. 0°. Sdp. 248°. Spez. Gew. 1,1260 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Mischbar mit Weingeist, leicht auch in 70%igem Weingeist löslich. Geht durch Oxydation in Anissäure $C_8H_8O_3$ über. Smp. 148°. Mit Eisenchlorid negativ.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_4<{}^{OCH_3}_{CH:N.NH.C_6H_5}$. Nadeln oder Blättchen (aus Weingeist). Smp. 120—121°. Leicht in Aether und heißem Weingeist löslich.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{14}H_{13}N_2OBr = C_6H_4<{}^{OCH_3}_{CH:N.NH.C_6H_4Br}.$$

Weiße Blättchen (aus Weingeist). Smp. 150°.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_4<{}^{OCH_3}_{CH:N.NH.C_6H_4NO_2}.$$

Rote Nädelchen. Smp. 160°.

Semicarbazon $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_4<{}^{OCH_3}_{CH:N.NH.CO.NH_2}$. Smp. 203—204°.

β-Naphthocinchoninsäure

$$C_{21}H_{15}NO_3 = C_{10}H_6<{}^{N:C.C_6H_4OCH_3}_{C:CH} \quad (\text{C}\cdot\text{COOH}).$$

Prismen. Smp. 283°.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Kirschrot, verschwindet allmählich mit Essigsäure.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Kirschrot, mit Essigsäure nahezu farblos.

b) Zweiwertige Oxyaldehyde.

Protocatechualdehyd (1,3,4-Dioxybenzaldehyd) $C_7H_6O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH & (3) \\ OH & (4) \\ CHO & (1) \end{cases}$. Tafeln. Smp. 150° (153—154°). Löslich in 20 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; die Farbe schlägt durch Soda in Violett und dann in Rot um.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ CH.N.NH.C_6H_5 \end{cases}$. In

zwei Modifikationen. α) Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Smp. 175 bis 176 °. β) Täfelchen. Smp. 121—128 °.

Oxim $C_7H_7NO_3 = C_6H_3\begin{cases} OH \\ OH \\ CH . NOH \end{cases}$. Smp. 149—151 ° (Zersetzung).

Leicht in Weingeist, wenig in Chloroform löslich.

Vanillin (3-Methylprotocatechualdehyd)

$$C_8H_8O_3 = C_6H_3\begin{cases} OCH_3 & (3) \\ OH & (4). \\ CHO & (1) \end{cases}$$

Weit im Pflanzenreich verbreitet. Nadeln. Smp. 80—81 °. Sdp. 285 °. In Kohlensäure völlig unzersetzt sublimierbar. Geruch markant. Löslich mit schwach saurer Reaktion in etwa 80 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform. Mit Bleiessig gelblichweißer Niederschlag. Mit Eisenchlorid Blaufärbung, die beim Erwärmen verschwindet, worauf sich allmählich Nadeln von Dehydrovanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2 . C_{12}H_4(OH)_2(CHO)_2$ ausscheiden.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OH \\ CH . N . NH . C_6H_5 \end{cases}$.

Silberglänzende Blättchen. Smp. 105 °. Sehr schwer in Ligroin, leicht in Weingeist löslich.

p-Nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{13}N_3O_4$. Rote, sechseckige Blättchen (aus Eisessig). Smp. 227 °. Schwer in Weingeist löslich.

p-Bromphenylhydrazon $C_{14}H_{13}N_2O_2Br$. Gelbe, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Smp. 145—146 °. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Weingeist.

β-Naphthocinchoninsäure

$$C_{21}H_{15}NO_4 = C_{10}H_6 \begin{cases} N : C . C_6H_3(OH)OCH_3 \\ \quad | \\ C : CH \\ | \\ COOH \end{cases}.$$

Citronengelbe Prismen. Smp. 288 °.

Das Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin liefert mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid: Smp. 223 °.

m-Nitrobenzhydrazid

$$C_{14}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4{<}^{NH . N : CH . C_6H_3{<}^{OH}_{OCH_3}}_{NO_2}.$$

Quantitative Fällung. Smp. 152 °. Löslich in warmem Wasser und Weingeist.

Reaktionen: 1. Mit Phlorogluzin und Salzsäure (spez. Gew. 1,19) Rotfärbung (Günzburg)[1]; ähnlich auch Orzin.

2. Beim Kochen einer Vanillinlösung mit einer kaliumnitrithaltigen Quecksilberchloridlösung tritt nach einigen Minuten eine violette Färbung auf (Nickel)[2].

3. Mit einem Gemisch von 5 ccm Phenol und 3 ccm Schwefelsäure in der Kälte gelb, dann rot, bei 160—170° zuerst blutrot, dann schwarz. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gibt mit Natronlauge tief dunkelrote Färbung (Kastle)[3].

4. Nach Behandlung mit Bromwasser (bis Ueberschuß) und Zusatz von frisch bereiteter Lösung von Ferrosulfat blaugrüne Färbung (Moerk)[4].

5. Farbenreaktionen mit Ketonen und Salzsäure siehe S. 156.

Mikrochemie: Abscheidung als Dehydrovanillin und Phenylhydrazon siehe oben.

Piperonal (Heliotropin, Methylenprotocatechualdehyd)

$$C_8H_6O_3 = C_6H_3 \begin{cases} CHO & (1) \\ O \\ O \end{cases} \!\!> CH_2 \quad \begin{matrix} (3). \\ (4) \end{matrix}$$

In Heliotrop, Vanillon und vielen Blüten. Kristalle. Smp. 37°. Sdp. 263°. Löslich in 500—600 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether und in 20 Teilen 70%igem Weingeist löslich. Geruch heliotropähnlich. Gibt durch Oxydation Piperonylsäure. Smp. 227°. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Smp. 102—103°. Leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich.

Semicarbazon $C_9H_9N_3O_3$. Weiße Blättchen. Smp. 230—233°.

β-Naphthocinchonincarbonsäure

$$C_{21}H_{13}NO_4 = C_{10}H_6 \begin{cases} N:C.C_6H_3 <{}^{O}_{O}> CH_2. \\ \qquad\;\; | \\ C:CH \\ \;\;\dot{} \\ COOH \end{cases}$$

Gelbe kleine Nadeln. Smp. 292°.

Die Lösung von Piperonal in Essigsäureanhydrid gibt auf Zu-

---

[1]) Günzburg, Deutsche med. Ztg. 8, 931; Salkowski, Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 391.

[2]) Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen (1890), S. 16.

[3]) Kastle, nach Chem. Zentralbl. **1906** I, 1575.

[4]) Moerk, Zeitschr. f. anal. Chem. **32** (1893) 243.

satz von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure Piperonylidendiacetat

$$C_{12}H_{12}O_6 = CH_2<\begin{matrix} O.C.CH.CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ O.C.CH.C.CH(OCH_3CO)_2 \end{matrix}.$$

Farblose Kristalle. Smp. 80°. (Labile Modifikation. Smp. 51°.)

Farbenreaktionen: 1. Mit Phlorogluzin-Salzsäure (spez. Gew. 1,19) kirschrot, mit Orzin-Salzsäure rotviolett.

2. Bromwasser-Ferrosulfat (siehe Vanillin) negativ (Unterschied von Vanillin).

3. Nitroprussidnatrium und Alkali, ebenso m-Dinitrobenzol negativ.

Asarylaldehyd (2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd)

$$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_2<\begin{matrix} CHO & (1) \\ (OCH_3)_3 & (2,4,5) \end{matrix}.$$

Im Kalmusöl.

Lange, seidenglänzende Nadeln. Smp. 114° (sublimiert schon früher); schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_4$. Blättchen (aus Wasser). Smp. 138,3°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}N_3O_4$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 205—206°.

II. Oxyaldehyde mit ungesättigter Seitenkette.

o-Methoxyzimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CH:CH.CHO & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{matrix}$. Im chinesischen Zimtöl. Smp. 45—46°. Sdp. ca. 295°. Leicht löslich in Weingeist usw. Gibt oxydiert Methylsalicylsäure. Smp. 99°.

Oxim $C_{10}H_{10}NO_2 = C_6H_4(OCH_3).CH:CH.CH:NOH$. Smp. 125—126°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_4(OCH_3).CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5$. Hellgelbe Kristalle. Smp. 116—117°.

p-Methoxyzimtaldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix} CH:CH.CHO & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$. Im Esdragonöl (von Artemisia dracunculus). Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Smp. 58°. Sdp. 173—176° (14 mm). Spez. Gew. 1,137 $\left(\frac{0^0}{0^0}\right)$. Gibt mit Silberoxyd p-Methoxyzimtsäure $C_{10}H_{19}O_3$. Smp. 170°. Gibt mit saurem Permanganat Anissäure (siehe S. 146).

Oxim $C_{10}H_{11}NO_2$. Kristalle. Smp. 154°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2O$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 136—137°.

Anhang:

Acetale.

Die Acetale, Kondensationsprodukte von Alkoholen und Aldehyden, die auch als Ester zweiwertiger Alkohole aufgefaßt werden können, sind zumeist Flüssigkeiten, die sich schwer in Wasser lösen und gegen Alkalien sehr widerstandsfähig sind. Von Säuren werden sie, eventuell unter Anwendung von Druck, verseift.

Methylal (Methylendimethyläther) $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$. Flüssigkeit. Sdp. 45,5° (42,3°). Spez. Gew. 0,872 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; 0,88548 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Spaltet mit Schwefelsäure erwärmt Formaldehyd ab (daneben entsteht Methylschwefelsäure):

$$\underset{\text{Methylal}}{CH_2(OCH_3)_2} + 2\,H_2SO_4 = \underset{\text{Formaldehyd}}{2\,HCHO} + \underset{\text{Methylschwefelsäure.}}{2\,CH_3SO_4H} + H_2O$$

Aethylal (Aethylidendiäthyläther, Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3 . CH . (OC_2H_5)_2$. Im Vorlauf der Weingeistdestillation. Flüssigkeit. Sdp. 104°. Spez. Gew. 0,8314 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Wird durch Salzsäure in Acetaldehyd und Weingeist gespalten.

Vierter Abschnitt.

Ketone.

Für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ketone, der Körper der allgemeinen Formel R . CO . R oder R . CO . R′, gilt in den meisten Beziehungen dasselbe wie für die Aldehyde. Insbesondere sind die Kondensations- und Additionsreaktionen, die mit der in beiden Körperklassen vorhandenen CO-Gruppe zusammenhängen, nahezu dieselben, obgleich einige Reagentien in der Leichtigkeit oder Geschwindigkeit, mit der sie sich mit Aldehyden oder Ketonen verbinden, Unterschiede zeigen. Insbesondere verbinden sich die Ketone mit Blausäure, Hydroxylamin, Semicarbazid, Hydrazinen, und mit Bisulfit wenigstens die aliphatischen, soweit sie die $COCH_3$-Gruppe besitzen. Auch die Farbenreaktionen zeigen vieles Gemeinsame.

Die wichtigsten Unterschiede gegenüber den Aldehyden liegen in folgendem:

1. Verhalten gegen Oxydationsmittel: Die einfachen Ketone sind schwer oxydierbar, die Aldehyde leicht. Dies hängt damit zusammen, daß die Aldehyde in Oxydationsprodukte (Säuren) mit gleicher Anzahl von C-Atomen übergehen können, während dies bei den Ketonen nicht möglich ist. Durch schwache Oxydationsmittel werden die Ketone infolgedessen überhaupt nicht angegriffen und sie wirken in der Regel nicht reduzierend auf ammoniakalische Silber- oder alkalische Kupfer- und Quecksilberlösung. (Vgl. aber S. 172.)

Durch stärkere Oxydationsmittel werden sie zumeist in zwei Säuren gespalten, von denen dann naturgemäß jede weniger C-Atome besitzt als das Ausgangsprodukt.

2. Die Ketone geben in Doebners Reaktion (siehe S. 111) keine β-Naphthocinchoninsäuren, in der Reaktion von Angeli keine Hydroxamsäuren (siehe S. 112).

3. Die Ketone reagieren nicht unmittelbar mit Diphenylmethandimethylhydrazin; doch gehen damit hydroaromatische Ketone mit der Gruppierung $CH_2CO . CH_2$ bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht unter Abspaltung von Ammoniak in Bis-Hydrocarbazolderivate über (v. Braun). Vgl. auch S. 109.

4. Die Ketone geben in wäßriger Lösung kein Kondensationsprodukt mit Dimethylhydroresorzin und geben erst mit starken Säuren die Reaktion von Michael-Ryder (siehe S. 111).

5. Die Ketone reagieren nicht unmittelbar mit Diazobenzolsulfosäure und geben dann nur dunkelrote Färbung ohne violetten Ton.

6. Viele Ketone (Ausnahmen: Acetophenon, Kampfer) geben die Bromnitrosoreaktion (Piloty-Stock)[1]. Man versetzt die möglichst neutrale Lösung mit je einem Tropfen einer 10%igen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und 5%iger Natronlauge, dann mit einem größeren Tropfen Pyridin und überschichtet mit Aether. Unter Umschütteln fügt man weiter langsam Bromwasser hinzu, bis sich der Aether (durch eine Brom-Pyridinverbindung) gelb färbt. Nach Zusatz eines Kubikzentimeters Wasserstoffperoxyd tritt die von der Bromnitrosoverbindung, z. B. $(CH_3)_2C{<}^{NO}_{Br}$ herrührende Blaufärbung des Aethers auf.

7. Ketoxime werden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, Aldoxime gehen meist (durch Wasseraustritt) in Nitrile über.

Farbenreaktion ungesättigter Ketone.

Man löst winzige Partikelchen des Ketons in ca. 10 ccm Schwefelsäure, teilt die Lösung in zwei Hälften und fügt zu der einen einen Tropfen starke Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Es tritt augenblickliche Farbaufhellung von Rot nach Gelb ein. Versagt bei Terpenketonen (G. Reddelien)[2].

Eine Farbenreaktion der o-Diketone siehe bei Retenchinon S. 43.

Nachweis der Ketone neben anderen Verbindungen.

Zeigt das Gemisch keine Reduktionswirkung gegenüber den alkalischen Metalllösungen, so wird man durch die Fällungen mit Hydroxylamin, Semicarbazid usw. den Nachweis eines Ketons erbringen können oder richtiger das Vorhandensein einer nicht aldehydischen CO-Gruppe, da auch Ketosäuren u. dgl. damit reagieren.

Tritt Reduktion ein, so ist der Nachweis schwieriger, da außer den Aldehyden auch Oxyketone reduzierend wirken. Sieht man von letzteren ab, so wird man, ungefähr gleiche physikalische Eigen-

---

[1]) Piloty, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 3099; Stock, Inaug.-Diss., Berlin 1899; Blumenthal u. Neuberg, Deutsche med. Wochenschrift **1901**, 6 u. 79.

[2]) G. Reddelien, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 2904.

schaften der in Betracht kommenden Körper vorausgesetzt, vor dem Nachweis der Ketone erst die Aldehyde auf chemischem Wege abtrennen müssen. Zu diesem Zweck kann man z. B. die Aldehyde durch gelinde Oxydationsmittel wie Silberoxyd in die leicht von den Ketonen zu trennenden Säuren überführen. Auch die Doebnersche Naphthocinchoninsäurereaktion ist für diesen Zweck ins Auge zu fassen.

Zur Trennung der Aldehyde von den Ketonen läßt sich weiter die Darstellung der Hydroxamsäuren heranziehen (siehe S. 112), da die Ketone solche Derivate nicht geben[1] (Angeli).

I. Monoketone.

A. Ketone der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Gesättigte Ketone.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Aceton	$CH_3CO . CH_3$	− 94,9°	56,3°	0,81249 $\left(\frac{0°}{4°}\right)$
Methyläthylketon	$CH_3COC_2H_5$	− 85,9°	79,6°; 80,6°	0,8125 (13°)
Diäthylketon	$C_2H_5COC_2H_5$	—	102,7°	0,8335 $\left(\frac{0°}{4°}\right)$
Methylpropylketon	$CH_3COC_3H_7$	—	101,7°	0,8264 $\left(\frac{0°}{4°}\right)$
Methylisopropylketon	$CH_3COC_3H_7$	—	93,5°; 95°	0,8045 (19°)
Pinakolin	$CH_3CO . C(CH_3)_3$	—	106°	0,7999 (16°)
Dipropylketon	$C_3H_7COC_3H_7$	—	144°; 141—142,5°	0,8195 (20°)
Diisopropylketon	$C_3H_7COC_3H_7$	—	126°; 123,7°	0,8062 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$
Methyl-n-Amylketon	$CH_3CO . C_5H_{11}$	—	151—152°; 148,5—149°	0,8366 (0°)
Methyl-iso-Amylketon	$CH_3CO . C_5H_{11}$	—	144°	0,821 $\left(\frac{17°}{0°}\right)$
Aethyl-n-Amylketon	$C_2H_5COC_5H_{11}$	—	169—170° (738 mm)	0,8254 (15°)
Diisobutylketon	$C_4H_9COC_4H_9$	—	164—166° (741 mm)	0,833 (20°)
Methyl-n-Heptylketon	$CH_3CO . C_7H_{15}$	− 19°	195—196°	0,8296 $\left(\frac{14°}{16°}\right)$
Methyl-n-Nonylketon	$CH_3COC_9H_{19}$	+ 13,5°	232°	0,8262 (20°)
Methylundecylketon	$CH_3COC_{11}H_{23}$	28—29°	263°	—

[1]) Nach L. Balbiano, Chem. Zentralbl. **1913** II, 508, tritt indes die Reaktion von Angeli auch mit einigen Ketonen ein, z. B. Phenylaceton.

Aceton $C_3H_6O = CH_3COCH_3$. Im Holzgeist, in ätherischen Oelen, pathologisch in Blut und Harn. Leicht bewegliche, brennend schmeckende und brennbare Flüssigkeit. Smp. —94,9 °. Sdp. 56,3 °. E. —94,3 °. Spez. Gew. 0,81249 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 0,79705 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Mischbar mit Wasser, Weingeist, Aether; ist aus den wäßrigen Lösungen auszusalzen und scheidet sich schon auf Zusatz von Natronlauge daraus ab.

Wird durch Chromsäure oder Permanganat zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert. Gibt mit Chlorkalk destilliert Chloroform.

Oxim $C_3H_7NO = (CH_3)_2C:N.OH$. Prismen. Smp. 59—60 °. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_4NO_2 . NH . N . C . (CH_3)_2.$$

Goldgelbe Nadeln (Stäbchen mit schief angesetzter Endfläche). Smp. 148—148,5 °. Ziemlich in heißem Wasser löslich.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_9H_{11}N_2Br = C_6H_4Br . NH . N . C . (CH_3)_2.$$

Blättchen oder Tafeln. Smp. 98—99 °.

Semicarbazon $C_4H_9N_3O = CO<^{NH_2}_{NH . N:C.(CH_3)_2}$. Nadeln. Smp. 187 ° (Zersetzung). Schwerer in Weingeist als in Wasser löslich, nicht in Aether.

Dibenzalaceton $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5 . CH:CH)_2CO$. Kristallinische, in Aether lösliche Fällung (Smp. 112 °), die auf Zusatz von Benzaldehyd und Natronlauge in wäßrig-weingeistiger Lösung entsteht [1]).

Di-p-chlorbenzalaceton $C_{17}H_{12}Cl_2O = (C_6H_4Cl . CH:CH)_2CO$. Mit p-Chlorbenzaldehyd analog Dibenzalaceton. Gelbe Blättchen (aus Essigäther). Smp. 193 °.

Zum Nachweis des Acetons, besonders im Harn, sind eine große Anzahl von Reaktionen bekannt; doch ist zu bedenken, daß auch die anderen aliphatischen Ketone vielfach ebenso reagieren, namentlich wenn sie die Gruppe $-CO-CH_3$ enthalten; ein exakter Nachweis muß auf Herstellung eines Derivats gestützt werden.

1. Jodoformreaktion (Lieben, Gunning[2]), Nobel)[3]). Statt wie üblich (siehe S. 66) Jod und Natronlauge, nimmt man hier besser

---

[1]) Derartige Kondensationsprodukte entstehen allgemein mit Ketonen $.CO.CH_3$ oder $.CO.CH_2$.

[2]) Gunning, Journ. Pharm. Chim. 4 (1881), 30.

[3]) Nobel, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 18 (1884) 9, wendet eine Lösung von Jod in Jodammonium an.

Jodtinktur und Ammoniak, und beobachtet, nachdem der damit entstehende und störende Jodstickstoff verschwunden ist. Durch diese Modifikation vermeidet man eine Verwechslung mit Alkohol oder Aldehyd.

Empfindlichkeit (mit Jod und Natronlauge) 0,01 mg (in 1 bis 3 Minuten), 0,0001 mg bei 24stündigem Stehen.

2. Man versetzt die Acetonlösung mit 1 g festem Aetzkali und erwärmt, ohne dessen Auflösung abzuwarten, nach Zusatz von etwa 10 Tropfen Salicylaldehyd (oder besser einer 10%igen weingeistigen Lösung von Salicylaldehyd) auf 70°. Das Aetzkali zeigt purpurroten Rand. Geht es in Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach gelber Zwischenfärbung rötlich, dann purpurrot, später karmoisinrot (Frommer-Emilowicz)[1]. Geht auch mit Acetessigsäure. Empfindlichkeit mindestens 0,05 mg in 0,001%iger Lösung. Acetaldehyd negativ (Bohrisch)[2].

3. Auf Zusatz von 5 Tropfen frisch bereiteter 10%iger Lösung von Nitroprussidnatrium und 1 ccm 15%iger Natronlauge[3]) entsteht eine rubinrote oder rotgelbe Färbung, die nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Essigsäure in Rosaviolett oder bei wenig Aceton in Weinrot übergeht (Legal)[4]. Die Reaktion tritt ähnlich ein mit Acetaldehyd und anderen Aldehyden, wenn auch letztere im zweiten Teil der Reaktion meist ein anderes Verhalten zeigen, aber auch mit anderen Ketonen $-CH_2CO$. Empfindlichkeit 2,5 mg in 0,05%iger Lösung.

4. Man löst ein wenig o-Nitrobenzaldehyd in der Flüssigkeit, indem man gelinde, höchstens auf 50°, erwärmt, nach dem Erkalten gibt man 1 ccm 15%iger Natronlauge hinzu. Bei Gegenwart von Aceton bildet sich Indigo[5]. Die Flüssigkeit geht über Gelb und Grün in Blau über; eventuell entsteht ein blauer Niederschlag (v. Baeyer-Drewsen, Penzoldt)[6]. In allen Fällen schüttle man, wenn sich

---

[1]) Frommer, Berl. klin. Wochenschr. **42** (1905) 1005.

[2]) Bohrisch, Pharm. Zentralhalle **48** (1907) 181.

[3]) Die Reihenfolge Nitroprussidnatrium-Alkali muß eingehalten werden, da die Reaktion mit alkalischer Nitroprussidlösung nicht eintritt.

[4]) Legal, Breslauer ärztl. Ztg. 1883, 3 u. 4; Malys Jahresber. der Tierchemie **1883**, 71.

[5]) Aus o-Nitrobenzaldehyd $C_6H_4<^{CHO}_{NO_2}$ und Aceton entsteht zunächst o-Nitrophenylmilchsäureketon $C_6H_4<^{CHOH \cdot CH_2 \cdot COCH_3}_{NO_2}$, von dem dann 2 Moleküle unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure Indigo bilden (vgl. S. 133).

[6]) v. Baeyer u. Drewsen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 2860; Penzoldt, Arch. f. klin. Med. **34** (1883) 132.

die Färbung nicht mehr ändert, mit Chloroform aus, der Indigo mit blauer Farbe löst. Empfindlichkeit 1,6 mg Aceton in 0,05%iger Lösung. Tritt ähnlich ein mit Acetaldehyd (Bohrisch)[1]) und Acetessigsäure.

5. Zu der Lösung von ein wenig Hydroxylaminhydrochlorid in der zu prüfenden Flüssigkeit setzt man Chlorkalklösung[2]) und schüttelt mit Aether, der sich dann blau färbt, aus (Fröhner)[3]). Tritt ebenfalls mit Acetessigsäure und Acetaldehyd ein; nicht aber mit diesen, wenn man nach Piloty-Stock (siehe S. 152) verfährt. Empfindlichkeit 2,5 mg in 0,05%iger Lösung.

6. Man fällt Quecksilberchlorid mit weingeistiger Kalilauge, fügt die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu und untersucht die klare Flüssigkeit auf Quecksilber, am einfachsten, indem man auf Schwefelammonium schichtet (Reynolds-Gunning)[4]). Die Reaktion beruht auf der Eigenschaft des Acetons bei Gegenwart von Alkali Quecksilberoxyd, besonders frischgefälltes, zu lösen. Positiv auch mit Acetaldehyd. Empfindlichkeit 0,5 mg Aceton in 0,01%iger Lösung.

7. Gibt man wenige Tropfen der acetonhaltigen Flüssigkeit zu einer 1%igen Lösung von Vanillin in rauchender Salzsäure, so wird die Flüssigkeit schwach rosarot, gibt dann erhitzt eine grüne, im durchfallenden Licht rote Flüssigkeit die zuletzt violett wird. Bei verdünnten Lösungen steigt die Empfindlichkeit, wenn man vor dem Erwärmen konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt. Empfindlichkeit 0,5 mg Aceton in 0,01%iger Lösung. Acetaldehyd ebenso, andere Ketone ähnlich, aber ohne die violette Endfärbung (Rosenthaler)[5]).

8. m-Dinitrobenzol-Alkali intensiv violettrot, dann Essigsäure kirschrot. (Vgl. S. 115.)

9. 3 ccm käufliches H_2O_2 werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Wird ein Tropfen Aceton zu 1 ccm dieser Lösung ebenfalls unter Kühlung hinzugefügt, so fällt sofort kristallinisches Acetonperoxyd (Smp. 132—133°) aus (v. Baeyer und Villiger)[6]).

10. Versetzt man mit Denigès[7]) Merkurisulfat-Reagens im Ueberschuß (die wäßrige Lösung soll nicht mehr als 1% Aceton enthalten) und erwärmt im kochenden Wasserbade (am besten in verschlossenem Arzneigläschen), so entsteht ein Niederschlag, der, bei 105—115° getrocknet, nach Oppenheimer[8]) die Zusammensetzung $5\,HgSO_4 . 7\,HgO . 3\,CO . (CH_3)_2$ besitzt.

---

[1]) Bohrisch, l. c.

[2]) An Stelle des Chlorkalks läßt sich auch Natriumhypochlorit verwenden.

[3]) Fröhner, Deutsche med. Wochenschr. **27** (1901) 79.

[4]) Reynolds, Proc. Royal Soc. **19** (1871) 431; Journ. Pharm. Chim. [5] 4 (1881) 30.

[5]) Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 292.

[6]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 125.

[7]) Denigès, Compt. rend. **126** (1898) 1868; **127** (1898) 963.

[8]) C. Oppenheimer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 986; Berl. klin. Wochenschr. **36** (1899) 828.

11. 10 ccm Acetonlösung werden mit 2—3 ccm Bromwasser längere Zeit gekocht. Das dabei entstehende Bromaceton wird mit 10%iger Natriumcarbonatlösung (0,5 ccm auf 5 ccm obiger Lösung) in Acetylcarbinol verwandelt. Zu 0,4 ccm dieser Flüssigkeit gibt man 0,1 ccm 10%ige Kaliumbromidlösung und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, nach dem Umschütteln noch 0,1 ccm 5%ige weingeistige Salicylsäurelösung. Die Flüssigkeit wird beim Schütteln violett bis rotviolett, dagegen blau, wenn man statt Salicylsäure Guajakol oder Kodein nimmt (Denigès)[1]. Umständlich!

Mikrochemie: p-Nitrophenylhydrazon; Penzoldts Reaktion (beides siehe oben).

Nachweis des Acetons neben anderen Verbindungen.

Der Nachweis soll möglichst im Destillat erfolgen. Kommen dann neben dem Aceton keine anderen Ketone in Betracht (der Siedepunkt wird darüber einigermaßen Anhaltspunkte geben), so genügt die Jodoformreaktion nach Gunning (1), die Frommersche (2) und die Penzoldtsche Reaktion (4). Fehlt Acetaldehyd, wovon man sich durch die Reduktionsreaktionen leicht überzeugen kann, so kann man noch die Reaktion von Legal (3) und die Vanillinsalzsäurereaktion (7) heranziehen. Sind noch andere Ketone in Betracht zu ziehen, so ist es nötig, eines der kristallisierenden Derivate herzustellen und in der üblichen Weise zu identifizieren.

Der Nachweis des Acetons in Methylalkohol kann außer durch die Farbenreaktionen auch durch die Kondensationsreaktionen, z. B. mit Benzaldehyd, erbracht werden. Man verdünnt 30 ccm Methylalkohol mit dem gleichen Volum Wasser, setzt 1—3 Tropfen Benzaldehyd und etwa 3 ccm 10%ige Natronlauge hinzu und läßt eventuell 24 Stunden stehen (Vorländer und Hobohm).

Zum Nachweis des Acetons in Aether schüttelt man 100 ccm Aether im Scheidetrichter mit 10 ccm Wasser kräftig durch und untersucht die abgetrennte wäßrige Flüssigkeit mit der Reaktion von Legal (3), eventuell der Jodoformreaktion (Jodtinktur + Ammoniak) (2) (Frerichs)[2].

Methyläthylketon $C_4H_8O = CH_3COC_2H_5$. Im rohen Holzgeist und Acetonöl. Flüssig. Sdp. 79,6° (80,6°). E. — 86,35°. Smp. 85,9°. Spez. Gew. 0,82551 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$.

Oxim und Phenylhydrazon sind flüssig.

---

[1]) Denigès, Repert. de pharm. 1910, 51.

[2]) Frerichs, Apotheker-Ztg. 28 (1913) 628.

Semicarbazon $C_5H_{11}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH} . N : C . (CH_3) . C_2H_5$. Nadeln. Smp. 135—136°.

Vanillin-Salzsäure in der Kälte keine Färbung; dann erhitzt: zuerst grün, dann blau.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Rot; dann Essigsäure: violett.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Violett.

Methyl-n-Amylketon $C_7H_{14}O = CH_3CO . C_5H_{11}$. Im Nelkenöl und Ceylon-Zimtöl. Flüssigkeit. Sdp. 151—152°. Spez. Gew. 0,8366 (0°). Oxydation: Essigsäure und n-Valeriansäure.

Semicarbazon $C_8H_{17}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH} . N : C(CH_3) . C_5H_{11}$. Smp. 122—123°.

Aethyl-n-Amylketon $C_8H_{16}O = C_2H_5 . CO . C_5H_{11}$. Im französischen Lavendelöl. Flüssigkeit. Sdp. 170° (754 mm). Spez. Gew. 0,8254 (15°). $n_{D_{20}} = 1,41536$.

Oxydation mit Chromsäure: n-Capronsäure.

Semicarbazon $C_9H_{19}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH} . N : C . (C_2H_5) . C_5H_{11}$. Smp. 117—117,5°.

Methyl-n-Heptylketon $C_9H_{18}O = CH_3CO . C_7H_{15}$. Im Rauten- und Nelkenöl; im ätherischen Kokosnußöl. Flüssigkeit. Smp. — 19°. Sdp. 195—196°. Spez. Gew. 0,8296 $\left(\frac{14^0}{16^0}\right)$.

Oxydation (mit alkalischer Bromlösung): n-Caprylsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{21}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH} . N : C(CH_3)C_7H_{15}$. Smp. 119—120°.

Methyl-n-Nonylketon $C_{11}H_{22}O = CH_3CO . C_9H_{19}$. Im Rautenöl und ätherischen Kokosnußöl. Farblose, blau fluoreszierende, beim Abkühlen auf + 6° kristallinisch erstarrende Flüssigkeit. Smp. 15—16°. Sdp. 232°. Spez. Gew. 0,8295 (15°).

Alkalische Bromlösung oxydiert zu Caprinsäure, Chromsäure zu Essigsäure und Pelargonsäure.

Oxim $C_{11}H_{23}NO = CH_3C(NOH) . C_9H_{19}$. Mikroskopische Prismen. Smp. 45°.

Semicarbazon $C_{12}H_{25}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH} . N : C . (CH_3) . C_9H_{19}$. Smp. 123—124°.

Methylundecylketon $C_{13}H_{26}O = CH_3COC_{11}H_{23}$. Im ätherischen Kokosnußöl. Weiße Masse. Smp. 28—29°. Sdp. 263°.

Semicarbazon $C_{14}H_{29}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH}.N:C.(CH_3)C_{11}H_{23}$.
Smp. 121—122°.

B. Olefinisches Keton.

Methylheptenon $C_8H_{14}O = CH_3CO.C_6H_{11}$. In ätherischen Oelen[1]).

Flüssigkeit. Sdp. 173—174°. Spez. Gew. 0,8656 (15°). $n_D = 1,4380$. Gibt eine Bisulfitverbindung, wenn man mit Natriumsulfit (siehe S. 77) schüttelt.

Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot; Vanillin-Salzsäure gelbrote Färbung mit grüner Fluoreszenz.

Semicarbazon $C_9H_{17}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH}.N:C.(CH_3).C_6H_{11}$. Smp. 136—138°.
m-Dinitrobenzol und Alkali: Violettrot.

C. Hydriert-cyclische Ketone.

Ketone $C_{10}H_{18}O$.

Menthon (p-Menthanon [3]) = (Strukturformel: H_3C, CH_3 — CH — CH; Ring: H_2C, CO, H_2C, CH_2; CH — CH_3). In ätherischen Oelen, besonders in Pfefferminzölen. Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 208°. Spez. Gew. 0,896 (20°). Rechts- oder linksdrehend. $n_D = 1,4525$.

l-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:NOH$. Smp. 59°. Löslich in Weingeist, Alkalien und Säuren. Zersetzt sich mit Wasser.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH}.N:C_{10}H_{18}$ (aus l-Menthon). Prismen. Smp. 184—184,5°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in Aether; wird durch Wasser zersetzt.

Semioxamazon $C_{12}H_{21}N_3O_2 = \begin{matrix} CO-NH_2 \\ | \\ CO.NH.N:C_{10}H_{18} \end{matrix}$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 177°. Unlöslich in Wasser und Weingeist. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

---

[1]) Ueber die Trennung des Methylheptenons von Citral und Citronellal siehe Tiemann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 32 (1899) 823.

p-Nitrobenzylmercaptol

$C_{24}H_{30}O_4S_2N_2 = (NO_2 . C_6H_4 . CH_2S)_2C . C_9H_{18}$.

Farblose kleine Nadeln. Smp. 171°.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Keine Färbung.

Ketone $C_{10}H_{16}O$.

Monocyclische Ketone.

Dihydrocarvon = $\Delta^{8(9)}$-p-Menthen-on (2).

H₃C CH₂ \\ // C | CH H₂C / \ CH₂ H₂C \ / CO CH | CH₃

. Im Kümmelöl. Flüssig. Sdp. 221° (735,5°). Spez. Gew. 0,9297. α_D = — 16° 18′. $n_{D_{20}}$ = 1,47107. (Sämtliche Werte für das Präparat aus Kümmelöl.)

Oxim des d- und l-Dihydrocarvons $C_{10}H_{16}$:NOH. Smp. 88—89°.

Oxim des i-Dihydrocarvons. Smp. 115—116°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O$. Smp. 188—191°.

Pulegon = p-Menthen-$\Delta^{4(8)}$-on (3).

H₃C CH₃ \/ C || C H₂C / \ CO H₂C \ / CH₂ CH | CH₃

. In ätherischen Oelen von Labiaten. Flüssig. Sdp. 220—224°. Spez. Gew. 0,933 (21°). n_D = 1,47974. $[\alpha]_D$ = ca. + 23°.

Oxydation mit Permanganat: Aceton- und β-Methyladipinsäure. Smp. 84,5°.

Oxim $C_{10}H_{16}$:NOH. Smp. 118—119°.

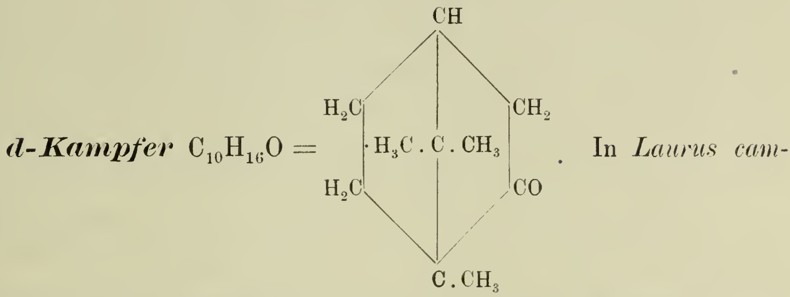
Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O$. Prismen (aus Alkohol). Smp. 172°.

Bisnitrosopulegon $C_{20}H_{30}N_2O_4$. Bei Einwirkung von einigen Tropfen Salzsäure auf ein Gemisch von Pulegon, Amylnitrit und Ligroin. Nadeln. Smp. 81,5°. Unlöslich in Weingeist und Chloroform.

p-Nitrobenzylmercaptol
$C_{24}H_{28}O_4S_2N_2 = (NO_2 . C_6H_4 . CH_2S)_2 . C . C_9H_{16}$.
Farblose mikroskopische Blättchen. Smp. 133°.
m-Dinitrobenzol und Alkali: Stark hyazinthrot.

Bicyclische Ketone.

d-Kampfer $C_{10}H_{16}O$ =



. In *Laurus camphora* und vielen ätherischen Oelen. Hexagonale Kristalle. Smp. 176,5° (178,75°). Sdp. 204°; 209,1° (759 mm). $[\alpha]_D = + 44,22°$ in 20%iger weingeistiger Lösung[1]). Spez. Gew. 0,992 (10°). Mol. Brechungsvermögen = 74,43. Geruch charakteristisch. Bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Rotiert auf Wasser, in dem er kaum löslich ist. Löslich in 0,4 Teilen Aether, 1 Teil Weingeist, 4 Teilen Olivenöl, 0,5 Teilen Eisessig, leicht auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther. Löst sich bei 0° in etwa 2½ Teilen starker Salzsäure. Mit Salpetersäure oxydiert geht er in d-Kampfersäure (siehe diese), Smp. 187°, über.

Oxim[2]) $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16} : NOH$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol); monokline Prismen aus Ligroin + Aether. Smp. 120°. Sehr

[1]) Nach H. Malosse (Journ. Pharm. Chim. [7] 8 [1913] 505) ist die spezifische Drehung des Kampfers in weingeistiger Lösung abhängig von der Konzentration. $[\alpha]_D^{20} = 38,7 + 0,1532$ c.

[2]) Darstellung nach W. Lenz (Arch. d. Pharm. **249** [1911] 286): Je 5 g Kampfer werden in einem Glaskolben mit aufgeschliffenem, 1 m hohem Steigrohr in 50 ccm käuflichem absolutem Alkohol gelöst, eine Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 g Wasser und dann eine erkaltete Lösung von 8 g Aetznatron in 20 g Wasser zugefügt, das Ganze eine Stunde lang auf einem Bade lebhaft siedenden Wassers erhitzt. Am anderen Tag werden 75 g Wasser zugesetzt, die Mischung erhitzt und mit 25%iger Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dann wird mit Natriumcarbonatlösung (1 + 4) genau neutralisiert, d. h. bis die erhitzte Flüssigkeit beim Tüpfeln auf rotes Lackmuspapier dieselbe Färbung gibt wie auf blauem. Das im Eisschrank ausgeschiedene Oxim wird auf dem Saugtrichter gesammelt und nach kurzem Auswaschen getrocknet. Die Mutterlauge kann noch mit leichtflüchtigem Petroläther ausgeschüttelt werden.

widerstandsfähig gegen Salzsäure. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Säuren und Alkalien. $[\alpha]_D = -41,38^0$.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{16}H_{21}N_2Br = C_6H_4 . Br . NH . N : C_{10}H_{16}.$$

Schwachgelbe Blättchen (aus heißem Alkohol). Smp. 101°. Leicht löslich in Weingeist u. dgl.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = CO<^{NH_2}_{NH . N : C_{10}H_{16}}$. Nadeln. Smp. 236—238°. Schwer in Aether und Ligroin löslich.

m-Dinitrobenzol und Alkali: In Nitrobenzollösung tief dunkelbraunrot.

Trennung von Kampfer und Borneol.

1. Man erwärmt mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und trennt durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung den Kampfer vom estersauren Salz des Borneols (Haller)[1].

2. Man stellt durch Erhitzen mit Bernsteinsäure- oder Stearinsäureanhydrid Ester des Borneols dar, von denen man den Kampfer durch Destillation mit Wasserdämpfen abtrennen kann (Semmler)[2].

l-Kampfer. In Oelen von Kompositen. Optischer Antipode des d-Kampfers. Gibt mit Salpetersäure oxydiert l-Kampfersäure.

i-Kampfer. Synthetischer Kampfer[3]. Enthält häufig noch kleine Mengen von Verunreinigungen, z. B. organische Chlorverbindungen, die außer der Inaktivität zum Nachweis herangezogen werden können, aber auch die Konstanten beeinflussen. Smp. (am Handelsmaterial festgestellt) 172,5°.

Oxydation mit Salpetersäure ergibt inaktive Kampfersäure. Smp. 208° (204—205°).

Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Kampfer.

Reiner künstlicher Kampfer unterscheidet sich nur durch seine Inaktivität vom natürlichen (rechtsdrehenden) Kampfer. Nicht selten enthält aber der künstliche Kampfer kleine Mengen von Verunreinigungen, die zum Nachweis herangezogen werden können, so organische Halogenverbindungen (Nachweis siehe S. 8), auch Isoborneol oder Kamphen. Zum Nachweis der letzteren löst man nach A. Baselli[4]) 5 g Kampfer in 50 g 90%igem Weingeist, fügt eine wäßrige Lösung

---

[1]) Haller, Compt. rend. **108** (1889) 1308.

[2]) Semmler, Die ätherischen Oele (1906, Leipzig, Veit & Co.) III, 512.

[3]) Man kann auch optisch-aktiven Kampfer künstlich darstellen.

[4]) Baselli, Nach Jahresber. d. Pharm. für **1907**, 253.

von 5 g salzsaurem Hydroxylamin und 8 g Aetznatron und außerdem noch soviel Weingeist hinzu, daß die Flüssigkeit klar bleibt. Nach 1½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird Wasser hinzugesetzt: Nur bei Anwesenheit von Kamphen oder Isoborneol tritt Trübung ein.

Unsicher ist die Unterscheidung der beiden Kampfersorten mit Vanillinsalzsäure, mit der der natürliche Kampfer eine blaugrüne Färbung geben kann (Bohrisch)[1]). Die Färbung beruht auf einer Verunreinigung, die auch fehlen kann.

Fenchon (Terpacid) $C_{10}H_{16}O$ = H_2C—CH—$C(CH_3)_2$; H_2C—C.CH_3—CO; Brücke CH_2. Im ätherischen Oel von Fenchel und Thuja occidentalis L.; im ersteren die d-, im letzteren die l-Form.

Kristalle. Smp. + 5—6° (8,5°). Sdp. 194°. Spez. Gew. 0,9465 (19°). $n_D = 1{,}46306$. $\alpha_{D_{18}} \pm 59{,}3$.

Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$. Monokline Nadeln. Smp. 164—165°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = CO<{NH_2 \atop NH.N:C_{10}H_{16}}$. Kristalle. Smp. 182—183°. Bildet sich nur sehr langsam.

Trennung des Fenchons von Kampfer.

1. Man läßt eine weingeistige Lösung der beiden Körper 2 Tage mit einer Semicarbazidlösung (Semicarbazidchlorhydrat 5 g, Natriumacetat 5 g in 10 ccm Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert dann Alkohol und nicht angegriffenes Keton mit Wasserdampf ab. Das Destillat ist eventuell nach nochmaliger Wiederholung der Operation Fenchon frei von Kampfer; aus dem Rückstand kristallisiert Kampfersemicarbazon vermischt mit etwas Fenchonsemicarbazon (Wallach)[2]). Letzteres ist leichter in Methylalkohol löslich als die Kampferverbindung.

2. Durch Erhitzen von 100 g Fenchon mit 5 g Aluminiumchlorid am Rückflußkühler. Nach 2 Stunden wäscht man die Masse erst mit reinem, dann mit alkalischem Wasser und destilliert das Fenchon ab (Leroide)[3]).

---

[1]) Bohrisch, Pharm. Zentralhalle **48** (1907) 527, 778.

[2]) Wallach, Ann. Chem. **369** (1909) 63; **353** (1907) 209.

[3]) Leroide, Berichte von Roure-Bertrand fils, Oktober **1909**, 38, nach Schimmels Ber., April **1910**, 184.

Thujone $C_{10}H_{16}O$.

1. β-Thujon = Tanaceton. Im ätherischen Oel von Rainfarn (Tanacetum vulgare), Thuja occidentalis, Salbei, Wermut u. a.

Flüssig. Sdp. 200—201°. Spez. Gew. 0,9162 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. n_D = 1,45220. $[\alpha]_D = +76,16^0$ (in ätherischer Lösung), also rechtsdrehend. Abzuscheiden mit Bisulfit, besonders nach Zusatz von etwas Alkohol und längerem Stehen (Semmler).

Oxydation mit verdünntem Permanganat: α-Tanacetonketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$. Smp. 75—76° (74,5°).

Tribromid $C_{10}H_{13}Br_3O$ (aus 5 g Thujon, 30 ccm Ligroin, 5 ccm Brom). Monokline Prismen. Smp. 122°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{10}H_{16}:NOH$. Prismen. Smp. 54—55°. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +108,46^0$ (in Alkohol).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = CO\langle^{NH_2}_{NH \, . \, N \, . \, C_{10}H_{16}}$. Dimorph.

a) Hexagonal (bei niederer Temperatur). Smp. 174—175°.

b) Rhombisch. Smp. 170—172°. $[\alpha]_D = +215,76$ bis $+221,47^0$.

Reaktion: Mit Nitroprussidnatrium und Alkali tritt auf Zusatz von Essigsäure Rotfärbung ein. (Nicht charakteristisch, da ähnlich mit vielen anderen Körpern, z. B. Citral und Carvon.) Soll charakteristischer sein, wenn vor dem Nitroprussid Zinksulfat zugesetzt wird. Beim Zusatz von Essigsäure bildet sich dann ein johannisbeerfarbener Niederschlag. Eine auf Zusatz von Essigsäure eventuell eintretende granatrote Färbung soll mit Aether beseitigt werden (siehe auch Nachweis im Absinth) (Rocques, Duparc-Monnier)[1]).

2. α-Thujon. Vielfach als Begleiter des β-Thujons.

Flüssig. Sdp. 200—201°. Spez. Gew. 0,912 (22°). $n_D = 1,4503$. $[\alpha]_D$ = ca. -10^0 (also linksdrehend).

Oxydation ergibt die auch aus dem β-Thujon hervorgehende Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

Oxim flüssig. Linksdrehend.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O$. Rhombische Kristalle. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +59,5^0$. Smp. 186—188°.

Nachweis des Thujons im Absinthlikör (H. Enz)[2]).

„Die zu prüfende Flüssigkeit wird zunächst (um den größten Teil etwa vorhandener Aldehyde zu zerstören) ½ Stunde mit Anilin-

[1]) Rocques, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909). 287; Duparc-Monnier, Ann. chim. analyt. appl. **13** (1908) 378; Chem. Zentralbl. **1908** II, 1748.

[2]) H. Enz, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49** (1911) 337.

phosphat am Rückflußkühler gekocht, dann wird mit Wasser auf 30 Volumprozent verdünnt und hierauf 500 ccm der Mischung in einem Literkolben mittels einer Rektifikationsröhre (System Anderlini oder Hahn) von 30—40 cm Länge langsam rektifiziert, so daß per Sekunde nicht mehr als ein Tropfen übergeht. Von 25 zu 25 ccm wird die Vorlage gewechselt, bis im ganzen wenigstens neun Fraktionen übergegangen sind.

Speziell beim Absinth empfiehlt es sich, bei einer Gradstärke von 60 Volumprozent zu rektifizieren und dann Fraktionen von je 50 ccm abzutrennen."

Das Thujon findet sich zum größten Teil in der sechsten und siebenten Fraktion.

„10 ccm des thujonhaltigen Destillats werden in einem Reagenzglas mit 1/2 ccm einer 10%igen Lösung von Zinksulfat, hierauf mit 1/2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt und gut umgeschüttelt; dann fügt man 2 ccm 15%ige Natronlauge zu, schüttelt kräftig und läßt 1 Minute ruhig stehen; endlich setzt man 1 1/2 ccm reine Essigsäure zu": Roter Niederschlag.

Der negative Ausfall der Reaktion beweist das Fehlen von Absinthöl; ein positiver Ausfall kann auch auf andere ätherische Oele (Hyssop, Kalmus, Verbena, Sabina, Kümmel) zurückzuführen sein.

Ketone $C_{10}H_{14}O$.

Umbellulon $C_{10}H_{14}O$. Im kalifornischen Lorbeeröl (Umbellularia californica Nutt.). Flüssig. Sdp. 219—220°. Spez. Gew. 0,9581 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. $[\alpha]_D =$ -36^0 bis -37^0.

Semicarbazido-Semicarbazon

$$C_{12}H_{22}N_6O_2 = CO{<}^{NH_2}_{NH}.N.(C_{10}H_{14}).CO{<}^{NH_2}_{NH.NH_2}.\quad \text{Smp. } 217^0.$$

Carvon ($\Delta^{6,8(9)}$-p-Menthadienon [2]) $C_{10}H_{14}O$ = [Strukturformel: H_3C, CH_2 an CH; CH–C; Ring: C, H_2C, CH_2, HC, CO, $C.CH_3$]. Im Kümmelöl und anderen Umbelliferenölen als d-Form, im Krauseminzöl und anderen als l-Form, inaktiv im Gingergrasöl. Riecht nach Kümmel. Flüssig. Sdp. 228—230°. Spez. Gew. 0,9645 (15°). $n_{D_{20}} = 1,49952$.

$\alpha_D = \pm 62,07^0$. Geht über Kali oder fester Phosphorsäure destilliert in Carvakrol (siehe dieses) über.

Löst man Carvon in dem gleichen Volumen Alkohol, der erst mit H_2S gesättigt und dann mit Ammoniak versetzt ist, so erhält man die Verbindung $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$. Smp. 224—225 ^{0}. Lange Nadeln (aus Alkohol), aus denen mit weingeistigem oder wäßrigem Kali wieder Carvon regeneriert werden kann (Varrentrapp)[1]).

Carvon gibt eine Bisulfitverbindung (in Wasser löslich), wenn man es mit Natriumsulfit schüttelt (vgl. S. 77).

Oxim $C_{10}H_{14}$: NOH. Monokline Prismen (aus Alkohol). Smp. 72—73 ^{0} für die aktiven Formen, 93 ^{0} für das inaktive Oxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}N_3O = CO\langle^{NH_2}_{NH.N:C_{10}H_{14}}$. Smp. der aktiven Formen 162—163 ^{0}, der inaktiven 154—156 ^{0}.

Jasmon $C_{11}H_{16}O$. In Jasminblüten. Träger des Geruchs. Sdp. 257—258^0. Spez. Gew. 0,945 (15^0).

Oxim. Nadeln. Smp. 45^0.

Santalon $C_{11}H_{16}O$. Im ostindischen Santelöl. Sdp. 214—215^0. Spez. Gew. 0,9906 (15^0). $[\alpha]_D = -62^0$.

Oxim Smp. 74,5—75,5^0; Semicarbazon Smp. 175^0. In Weingeist leicht löslich.

Iron $C_{13}H_{20}O$. Träger des Geruchs der Veilchenwurzel, wahrscheinlich noch in anderen ätherischen Oelen. Der typische Geruch tritt nur in starker Verdünnung hervor.

Flüssig. Sdp. 144 ^{0} (16 mm). Spez. Gew. 0,939 (20 ^{0}). n_D = 1,50113. Drehung der 1 dm langen Schicht + 40 ^{0}.

Geht mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt in Iren $C_{13}H_{18}$ über. Sdp. 113—115 ^{0} (9 mm). Spez. Gew. 0,9402 (20 ^{0}). n_D = 1,5274.

p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}N_2Br = C_6H_4BrNHN : C_{13}H_{20}$. Nadeln. Smp. 168—170 ^{0}. Schwerer in konzentrierter Essigsäure und Methylalkohol löslich als das Iononderivat (siehe unten).

Oxim $C_{13}H_{20}$: NOH. Blättchen (aus Ligroin). Smp. 121,5 ^{0}.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O = CO\langle^{NH_2}_{NH.N:C_{13}H_{20}}$. Erstarrt

---

[1]) Varrentrapp, nach Beilstein, Handb. d. org. Chem. II (3. Aufl.), 686. Man kann auch nach Wallach (Ann. Chem. **305** [1899] 224) 50 ccm der betreffenden Fraktion in 20 ccm Weingeist lösen und die mit Eis gekühlte Mischung mit H_2S sättigen. Dazu setzt man ammoniakalischen, bei 0^0 gesättigten Weingeist, bis die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht, und leitet dann nochmals Schwefelwasserstoff ein.

auch in der Kälte nicht. Viel leichter in ligroinhaltigem Benzol löslich als das Iononderivat.

Ionone $C_{13}H_{20}O$. Ironähnlich riechende Ketone, die entstehen, wenn das durch Kondensation von Citral und Aceton gewonnene Pseudoionon mit Schwefelsäure behandelt wird. Gemisch von α- und β-Ionon.

α-Ionon. Oel. Sdp. 146,5—147,5° (26 mm). Spez. Gew. 0,9298 $\left(\frac{21,2^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{22,3}} = 1,49842$.

p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}N_2Br$. Smp. 142—143°. Aus Ligroin sechseckige Platten, aus Alkohol rechteckige Tafeln mit abgeschrägten Ecken.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O$. Smp. 137—138° (aus 60%igem Weingeist).

m-Dinitrobenzol und Alkali: Sofort blaustichig rot, dann intensiv fuchsinrot.

β-Ionon. Sdp. 150—151° (24 mm). Spez. Gew. 0,9445 $\left(\frac{19,6^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{18,9}} = 1,51977$.

p-Bromphenylhydrazon $C_{19}H_{25}N_2Br$. Große rechteckige Tafeln, die wenig länger als breit. Smp. 118°. Ist leichter in Alkohol oder Ligroin löslich als das α-Derivat.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Smp. 148 bis 149°. Leicht in Aether löslich; unlöslich in Wasser.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Sofort blaustichig rot, dann stark fuchsinrot.

Trennung von α- und β-Ionon.

I. Man stellt zunächst die Semicarbazone dar, indem man 10 g des Gemisches mit einer Lösung von 7 g Semicarbazidhydrochlorid und 10 g Natriumacetat in 40 g Wasser und dann mit Weingeist bis zur Lösung versetzt und nach 12—15 Stunden mit Wasser fällt. Aus der Lösung des vorher mit Wasser gewaschenen Semicarbazons in 50 g Weingeist scheidet sich in der Kälte der größte Teil des β-Ionon-Semicarbazons ab, das durch weingeistige Schwefelsäure schon in der Kälte unter Rückbildung des Ionons aufgespalten wird.

Ebenso regeneriert man das α-Ionon (nebst wenig β-Ionon) aus der Mutterlauge des β-Ionon-Semicarbazons und stellt daraus das Oxim dar. Kristallisiert man dieses durch starke Abkühlung (— 10 bis — 20°) aus Ligroin, so kristallisiert das α-Iononoxim aus, woraus man durch

Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure das α-Ionon gewinnen kann (Tiemann)[1]).

II. Eine zweite Methode, die nach Schimmel u. Co. nicht zur quantitativen Trennung führt, beruht darauf, daß die Bisulfitverbindung des β-Ionons unter bestimmten Bedingungen leichter aufgespalten wird als die des α-Ionons (Tiemann). „75 g stark saure, käufliche Bisulfitlösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, mit 10%iger Sodalösung (etwa 25 g) neutralisiert und dann durch Zusatz von 10—12 g Bisulfitlösung wieder angesäuert. Diese Mischung wird mit 25 g Ionon und 15 g Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser zu einer Probe nur noch eine sehr schwache Trübung eintritt (10—25 Stunden). Man verdünnt nun mit 2 Teilen Wasser, schüttelt die ungelösten Anteile dreimal mit Aether aus und destilliert die wäßrige Bisulfitlösung im Dampfstrom." Die Operation ist beendet, wenn die übergehenden Oeltropfen spärlicher werden und der Inhalt des Kolbens anfängt, stark zu schäumen. Aus dem Destillat wird das β-Ionon ausgeäthert und das im Kolben Gebliebene zur Gewinnung des α-Ionons nach Zusatz von 30 g Aetznatron ebenfalls im Dampfstrom destilliert (R. Schmidt)[2]).

Das α-Ionon identifiziert man dann durch das p-Bromphenylhydrazon, das β-Ionon durch das Semicarbazon.

Isolierung der Ionone aus Parfüms, Pomaden u. dgl.

Alkoholische Lösungen werden in 20 Teile Wasser gegossen, diese Mischung zweimal mit je 10 Teilen Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aetherauszüge noch zwei- bis dreimal mit Wasser durchgeschüttelt. Aus Mischungen mit Fetten, Harzen usw. treibt man entweder die Ionone mit überhitztem Wasserdampf ab oder man mischt zunächst mit warmem 80%igem Alkohol und bringt das Fett durch Abkühlen zum Erstarren. Nach zwei- bis dreimaligem Extrahieren destilliert man den Alkohol erst mit schwachem Dampf ab und gewinnt dann die Ionone wie oben. Das von dem abdestillierten Aether zurückgelassene Oel destilliert man am besten vor der weiteren Untersuchung im Vakuum und verwendet die unter 12 mm Druck bei 125—135° siedende Fraktion (R. Schmidt)[2]).

Man kann auch die Ionone bei Gegenwart nichtketonartiger Verunreinigungen nach folgendem Verfahren (v. Baeyer)[3]) isolieren: „50 g rohes Oel werden mit einer Lösung von 83 g p-hydrazinbenzolsulfosaurem Natrium in 500 ccm Wasser, die mit einer Lösung von 2 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser angesäuert war, in der Schüttelmaschine 10 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat, bis zur alkalischen Reaktion, wird mit so viel Ammonsulfat versetzt, daß sich nach dem Schütteln mit Aether die Flüssigkeit

---

[1]) Tiemann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **31** (1899) 874.

[2]) R. Schmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. **13** (1900) 189.

[3]) v. Baeyer, Zeitschr. f. angew. Chem. **13** (1900) 91.

gut in drei Schichten teilt, wozu ungefähr 200—250 g Ammonsulfat nötig sind. Tritt infolge eines zu großen Zusatzes von Ammonsulfat Emulsion ein, so muß diese durch Wasserzusatz wieder beseitigt werden. Es wird nun 20mal mit Aether extrahiert, bis von demselben ölige Substanzen nicht mehr aufgenommen werden. Die beiden wäßrigen Schichten werden nach Zusatz von 150 g Phthalsäureanhydrid der Dampfdestillation unterworfen, das übergehende Oel mit Hilfe von Aether gesammelt und im Vakuum gesiedet."

D. Aromatische Ketone [1]).

Acetophenon (Hypnon) $C_8H_8O = C_6H_5COCH_3$. Kristallinische Blätter. Smp. 20,5°. Sdp. 202° (i. D.). Spez. Gew. 1,032 (15°), 1,0301 $\left(\frac{16^0}{4^0}\right)$.

Gibt keine Natriumbisulfitverbindung. Oxydation mit Permanganat führt zu Benzoylameisensäure $C_6H_5COCOOH$. Smp. 65—66°.

Phenylhydrazon

$$C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 . C . (: N . NH . C_6H_5) . CH_3.$$

Feine Nadeln. Smp. 105°. Schwer in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in Aether löslich.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5 . C(: N . NH . C_6H_4 . NO_2) . CH_3.$$

Orangerote Nadeln. Smp. 184—185°. Löslich in Weingeist und Ligroin. Mit warmer Natronlauge schwach rosa, nach Zusatz von Weingeist tief rot.

Oxim $C_8H_9NO = C_6H_5 . C(: NOH) . CH_3$. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 59°. In Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich. Geht mit salzsäurehaltiger Essigsäure in Acetanilid (siehe dieses) über, besonders beim Erwärmen.

Semioxamazon $C_{10}H_{11}N_3O_2 = \begin{array}{l} CO-NH_2 \\ | \\ CO . NH . N : C(CH_3) . C_6H_5 \end{array}$.

Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Smp. 214°. Unlöslich in heißem Wasser.

Nitroprussidnatrium und Alkali: Intensiv rot, dann Essigsäure: Durch Violett in Indigblau.

m-Dinitrobenzol und Alkali: Violettrot, mit Essigsäure kirschrot.

Vanillin-Salzsäure negativ.

---

[1]) Beim Kochen von Ketonen Aryl-CO-CH_2-Aryl mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge entstehen die alkaliunlöslichen, durch schöne Farbenreaktionen ausgezeichneten Desaurine (V. Meyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 21 [1889] 353). Sie geben unter anderem Färbungen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Benzophenon $C_{13}H_{10}O = C_6H_5COC_6H_5$. Rhombische Prismen. Smp. 48—48,5°. (Labile Modifikation Smp. 26,5°.) Sdp. 305,9°. $n_{D_{45,2}}$ = 1,59750. Unlöslich in Wasser; löst sich in Weingeist u. dgl.

Oxim $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5 . C(:N . OH) . C_6H_5$. Feine seidenglänzende Nadeln. Smp. 139,5—140°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin, leicht in Aether und Aceton. Beckmannsche Umlagerung mit salzsäurehaltigem Eisessig ergibt Benzanilid. Smp. 163°.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5C(:N . NH . C_6H_5) . C_6H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Smp. 137°. Schwer in heißem Alkohol löslich.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{19}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5C . (:N . NH . C_6H_4NO_2) . C_6H_5.$$

Schwefelgelbe Nadeln. Smp. 154—155°. Löslich in Weingeist, Essigsäure, Benzol, nicht in wäßriger Lauge, dagegen in weingeistiger mit tief himbeerroter Farbe.

Acetovanillon $C_9H_{10}O_3 = C_6H_3\begin{cases} COCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$. In der Wurzel von Apocynum cannabinum und anderen Apocynumarten.

Farblose Prismen. Smp. 115°. Sdp. 295—300° (mit geringer Zersetzung). Leicht löslich in heißem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Löslich in Aetzalkalien, daraus durch Kohlensäure fällbar.

Die wäßrige Lösung mit Eisenchlorid blauviolett.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}N_3O_3$. Smp. 166°.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2O_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 126°.

Anisketon $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_4\begin{cases} CH_2COCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$. In Bitterfenchelöl, Anis- und Sternanisöl. Flüssig. Sdp. 263°. Spez. Gew. 1,095 (0°). Geruch anisartig. Oxydation mit Permanganat führt zu Anissäure und Essigsäure.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_2$. Smp. 72°.

Semicarbazon $C_{11}H_{15}N_3O_2$. Smp. 182°.

Eriodictyol $C_{15}H_{12}O_6$. In den Blättern von Eriodictyon californicum.

Braune Tafeln (aus 70%iger Essigsäure). Smp. 267°. Schwer löslich auch in heißem Wasser und Weingeist.

Homoeriodictyol $C_{16}H_{14}O_6$. In den Blättern von Eriodictyon californicum und glutinosum.

Gelbliche Tafeln. Smp. 223°. In Wasser unlöslich, auch in Weingeist wenig löslich, dagegen gut (mit gelber Farbe) in Alkalien und deren Carbonaten.

Wäßrige Kalilauge spaltet beim Kochen in Ferulasäure und Phlorogluzin.

Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung.

Weingeistige Lösung mit Eisenchlorid rotbraun.

II. Diketon.

Diacetyl $C_4H_6O_2 = CH_3CO . CO . CH_3$. In ätherischen Oelen. Gelbgrüne Flüssigkeit. Sdp. 87,5—88 °. Spez. Gew. 0,9734 (22 °). Geruch stechend. Löslich in 4 Teilen Wasser (15 °).

Dioxim $C_4H_8N_2O_2 = CH_3(: C NOH) . C(: NOH) . CH_3$. Smp. 234 °.

Disemicarbazon

$C_6H_{12}O_2N_6 = CH_3C(: N . NH . CONH_2) . C(: N . NH . CONH_2)CH_3$. Smp. 278—279 °.

Osazon

$C_{16}H_{18}N_4 = CH_3 . C(: N . NH . C_6H_5) . C(: N . NHC_6H_5)CH_3$. Smp. 243 °.

Fünfter Abschnitt.

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten[1]) versteht man aliphatische Oxyaldehyde und Oxyketone samt deren Kondensationsprodukten. Letztere bezeichnet man je nach der Zahl der Oxyaldehyde und Oxyketone, in die sie bei der Hydrolyse zerfallen, als Di-, Tri- oder Polysaccharide, die Oxyaldehyde und Ketone, die durch Säuren nicht mehr weiter in Körper der gleichen Kategorie aufgespalten werden, als Monosaccharide.

Die Kohlenhydrate sind ausnahmslos feste, wenn auch bisweilen schwer aus dem sirupartigen in den kristallinischen Zustand übergehende Körper, die auch unter vermindertem Druck meist nicht unzersetzt flüchtig sind. Auch mit Wasserdämpfen gehen sie, den Glykolaldehyd etwa ausgenommen, nicht über.

Als Lösungsmittel kommen, wenn man von N-haltigen, wie Pyridin, absieht, im allgemeinen nur solche mit OH-Gruppen, besonders Wasser und Alkohole, daneben etwa noch Ester, wie Essigäther, in Betracht. In Petroläther, Benzol, Aether u. dgl. ist kein typisches Kohlenhydrat in nennenswertem Maße löslich.

Von anderen analytisch wichtigen physikalischen Eigenschaften ist die optische Aktivität zu erwähnen, die fast allen natürlich vorkommenden Kohlenhydraten zukommt.

Von Säuren und Alkalien werden die Kohlenhydrate je nach deren Konzentration mehr oder minder weitgehend verändert. Die höheren Kohlenhydrate (Di- und Polysaccharide) insbesondere werden durch verdünnte Säuren zu Monosacchariden abgebaut. Dabei kann indes gleichzeitig ein Aufbau (Reversion) erfolgen, der jedoch nicht zu dem ursprünglichen Produkte führen muß.

Einwirkung heißer verdünnter Mineralsäuren führt unter anderem zur Bildung von Aldehyden der Furangruppe, und zwar entsteht aus

[1]) Die Bezeichnung rührt davon her, daß das Verhältnis der Anzahl ihrer H- und O-Atome dasselbe ist wie im Wasser.

Pentosen Furfurol, aus Methylpentosen Methylfurfurol, aus Hexosen ω-Oxymethylfurfurol (siehe auch S. 190).

$$C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2$$
Pentosen — Furfurol

$$C_6H_{12}O_5 - 3H_2O = C_6H_6O_2$$
Methylpentosen — Methylfurfurol

$$C_6H_{12}O_6 - 3H_2O = C_6H_6O_3$$
Hexosen — Oxymethylfurfurol.

Diese Körper entstehen zunächst auch mit konzentrierten Säuren, auch Schwefelsäure, und da sie mit Phenolen unter diesen Umständen Farbenreaktionen geben, so sind darauf die sog. allgemeinen Kohlenhydratreaktionen zurückzuführen, nämlich die Farbenreaktionen, die mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenolen, z. B. α-Naphthol, eintreten: Man versetzt die wäßrige oder weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Lösung von α-Naphthol und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei positivem Ausfall bildet sich ein violetter oder blauer Ring. Beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit ebenso. Nimmt man statt α-Naphthol Thymol, Kresol oder Guajakol, so treten meist rote Färbungen auf.

Eine andere Farbenreaktion der Kohlenhydrate ist die von E. Fischer und Jennings[1]), die mit allen Kohlenhydraten eintritt, welche Oxyaldehyde (Aldosen) sind oder durch Salzsäure in sie gespalten werden: Von der verdünnten wäßrigen Lösung der Substanz werden 2 ccm mit ungefähr 0,2 g Resorzin versetzt und dann unter Kühlung mit gasförmiger HCl gesättigt. Nach einer Stunde (bei Spuren erst nach 12 Stunden) verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit Fehlingscher Lösung (bei Spuren nur einige Tropfen): Rotviolette Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet. Unlösliche Substanzen übergießt man fein zerrieben mit Wasser und leitet nach Zusatz von Resorzin wie oben HCl ein.

Bei den Oxyketonen (Ketosen) verläuft die Reaktion prinzipiell ebenso, doch wird sie durch die eintretende Seliwanoffsche Reaktion (siehe S. 206) und die raschere Zersetzung der entstandenen Resorzinverbindung gestört.

Wichtige Reagentien in der Gruppe der Kohlenhydrate sind ferner solche Enzyme oder Enzymgemische, welche die Fähigkeit besitzen, Kohlenhydrate abzubauen, was bis zum Auftreten gasförmiger

[1]) E. Fischer u. Jennings, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 27 (1894) 1359.

Produkte gehen kann (Gärungen). Diese Wirkung der Enzyme ist häufig eine spezifische, d. h. sie erstreckt sich nur auf bestimmte Kohlenhydrate. So vergärt Saccharomyces apiculatus, d. h. das darin wirkende Enzymgemisch aus einem Gemisch von Maltose, Rohrzucker, Glykose und Fruktose, nur die beiden letzteren, Schizosaccharomyces octosporus läßt allein den Rohrzucker übrig, Saccharomyces Marxianus die Maltose. Amylomyces Rouxii verzuckert und vergärt Stärke, Pombe- und Lagoshefe Dextrin, die Hefe vom Typus Frohberg Maltodextrin, Dextrose und Maltose, die Saazer Hefe Dextrose und Maltose und Saccharomyces apiculatus nur Glykose und Fruktose.

Soweit die Kohlenhydrate freie Aldehyd- oder Ketongruppen besitzen, geben sie zumeist deren Gruppenreaktionen. Unter diesen sind besonders wichtig die Bildung schwer löslicher Kondensationsprodukte mit aromatischen Basen, von denen das Phenylhydrazin und seine Derivate ganz besonders wichtig geworden sind, weil mit diesen Körpern außer den Phenylhydrazonen (siehe S. 108) noch die meist sehr schwer löslichen und gut kristallisierenden Osazone durch eine sekundäre Reaktion entstehen, z. B.:

I. $$\underset{\text{Glykose}}{CH_2OH(CHOH)_4CHO} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.NH_2}$$
$$= \underset{\text{Glykosephenylhydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_4CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O}$$

II. $$CH_2OH(CHOH)_4CH:NNH.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= CH_2OH(CHOH)_3CO.CH:N.NH.C_6H_5 + C_6H_5NH_2 + NH_3$$

III. $$CH_2OH(CHOH)_3CO.CH:N.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= \underset{\text{Glykosephenylosazon.}}{CH_2OH(CHOH)_3C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O}$$

Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man die Zuckerlösung mit einem Ueberschuß von E. Fischers Phenylhydrazinlösung (siehe Reagentien) im Wasserbad und läßt (zur Entstehung schöner Kristalle) mit diesem erkalten.

Darstellung der Osazone für mikrochemische Untersuchung (de Graaff)[1]. Einige Milligramm Zucker werden mit einer Mischung von 1 Tropfen Phenylhydrazin und 2 Tropfen Eisessig 2 Minuten gekocht. Verdünnt man mit Wasser bis zur eintretenden Trübung und bringt einen Tropfen auf ein Objektglas, so kristallisiert das Osazon bald heraus.

Die OH-Gruppen der Kohlenhydrate geben die den Alkoholen zukommenden Reaktionen. Insbesondere lassen sie sich verestern. Man kann dies unter anderem dazu benutzen, um mit Benzoylchlorid

[1]) De Graaff, Pharm. Weekbl. 42 (1905) 346; siehe auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 39 (1906) 281.

und Natronlauge (siehe S. 47) wasserlösliche Kohlenhydrate zur Ausfällung als Benzoesäureester zu bringen.

Da die Gegenwart von OH-Gruppen schwachsaure Eigenschaften verleiht, so geben die Kohlenhydrate Verbindungen mit Metallen, besonders deren Hydroxyden, von denen einige wegen ihrer Schwerlöslichkeit analytisch verwertbar sind.

Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone der Zucker (nach den Schmelzpunkten geordnet).

A. Hydrazone.

Phenylhydrazone.

130°	Maltose
144—146°	Glykose
151—153°	l-Arabinose
159°	Rhamnose
160—162° (158°)	Galaktose
173°	l-Fukose
195—200°	Mannose.

α-Benzylphenylhydrazone.

99°	l-Xylose
121°	Rhamnose
128°	Laktose
157—158° (154°)	Galaktose
165°	Glykose, Mannose
170°	l-Arabinose
179°	Rhodeose
185°	d.l-Arabinose.

p-Bromphenylhydrazone.

128°	l-Xylose
160°	l- u. d, l-Arabinose
164—166° (147°)	Glykose
167°	Rhamnose
168°	Galaktose
181—183°	l-Fukose
189° (184°)	Rhodeose
208—210°	Mannose.

Diphenylhydrazone.

128°	l-Xylose
134°	Rhamnose
155°	Mannose
157°	Galaktose
161°	Glykose
199°	Rhodeose
206°	d, l-Arabinose
218°	l-Arabinose.

α-Methylphenylhydrazone.

103—105°	l-Xylose
124°	Rhamnose
130°	Glykose
161—164°	l-Arabinose
173°	d, l-Arabinose
178°	Mannose
181°	Rhodeose
191° (180°)	Galaktose.

β-Naphthylhydrazone.

123—124°	l-Xylose
162°	Fruktose
170°	Rhamnose
176—177°	l-Arabinose
178—179°	Glykose
186°	Mannose
190°	Galaktose
203°	Laktose.

Diphenylmethandimethyl-dihydrazone.

163°	Rhamnose
179°	Mannose
180°	l-Arabinose
185°	Galaktose.

B. Osazone.

Phenylosazone.

97—100°	Gallisin
132°	Glyzerose u. Dioxyaceton
140—160°	Isomaltose
156°	Apiose
160°	l-Arabinose
164°	l-Erythrose, d-Sorbinose
166—168°	d-Erythrose, l-Threose
169—170° (179°)	Glykolaldehyd
170° (152—155°)	l-Xylose
176,5° (172°)	Rhodeose
177° (159°)	l-Fukose
180°	Rhamnose
190°	Isorhodeose
193—194° (196—197°)	Galaktose
200°	Laktose
200—202°	d, l-Arabinose
205—206° (213°)	Glykose, Mannose, Fruktose
206°	Maltose.

p-Bromphenylosazone.

168°	Glyzerose
181°	d-Sorbinose
196—200°	l-Arabinose
208°	l-Xylose
209—212°	Apiose
222°	Glykose.

p-Nitrophenylosazone.

208°	Rhamnose
240°	Gallisin
257°	Glykose
258°	Laktose
311°	Glykolaldehyd
ca. 315°	Glyzerinaldehyd.

Methylphenylosazone.

127—130°	Glyzerose
158—160°	Fruktose.

A. Monosaccharide.

Wasserlösliche, süßschmeckende Körper, die entweder Oxyaldehyde (Aldosen) oder Oxyketone (Ketosen) sind. Beide Körperklassen besitzen reduzierende Wirkung auf alkalische Kupferlösung, ammoniakalische Silberlösung usw. (siehe S. 107). Ueber die Reduktion von Pikrinsäure, Farbstoffen u. dgl. vgl. Glykose S. 192.

Unterschiede zwischen Aldosen und Ketosen.

1. Mit fuchsinschwefliger Säure reagieren Aldosen positiv, wenn man im Reagens jeden Ueberschuß von SO_2 vermeidet und den Luftzutritt hindert, Ketosen negativ. Ohne die erwähnten Vorsichtsmaßregeln reagieren auch die Aldosen negativ (Villiers und Fayolle)[1].

2. Erwärmt man mit frisch bereitetem, ganz säurefreiem Bromwasser auf 60—70°, so werden nur die Aldosen in Oxysäuren verwandelt; diese geben dann mit verdünnter Ferrichloridlösung Gelbfärbung (A. Berg)[2]; doch tritt letztere in schwachem Maße überhaupt

[1]) Villiers u. Fayolle, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 227.

[2]) Berg, Bull. Soc. Chim. France [3] 31 (1904) 1216.

mit Kohlenhydraten auf Zusatz von Eisenchlorid auf (Landwehr[1]), Schoorl u. van Kalmthout)[2]).

3. Nur die Aldosen können zu Säuren mit unveränderter Zahl von C-Atomen oxydiert werden (vgl. auch S. 106 u. 151). Gelinde Oxydationsmittel, wie Bromwasser, führen zu einbasischen, stärkere, wie Salpetersäure, zu zweibasischen Säuren. Alkalische Oxydationsmittel führen auch bei Aldosen zu weitgehender Aufspaltung.

4. Auf das angegebene Verhalten gegen Bromwasser stützt sich folgendes Verfahren von Votoček und Nemeček[3]): Man löst 0,5 g Zucker in Wasser, fügt 40 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu, füllt mit Wasser zu 50 ccm auf, läßt das Gemisch 24 Stunden bei 21° stehen und bestimmt in einem Teil der Lösung nach Allihn den unverändert gebliebenen Zucker. Dieser ist, wenn es sich um eine Ketose handelt, fast unverändert vorhanden; von Aldosen werden 60—95 % zersetzt.

5. Von den Fällungsreagentien reagiert Diphenylmethandimethyldihydrazin kaum mit Ketosen, leicht und sofort mit Arabinose, Rhamnose, Galaktose, Mannose, nur schwierig mit Glykose und Xylose.

p-Brombenzhydrazid gibt nur mit Aldosen Hydrazone, nicht mit Ketosen (und Biosen) (Kahl)[4]).

as-Methylphenylhydrazin gibt nur mit Ketosen, nicht mit Aldosen ein Osazon, wenn man die Komponenten in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Essigsäure auf dem Wasserbad 5—10 Minuten oder besser 24 Stunden im Brutschrank auf höchstens 40° erhitzt (Neuberg)[5]).

β-Naphtholbenzylamin verbindet sich mit den Aldosen zu gut kristallisierenden Verbindungen, wirkt aber auf Ketosen nicht ein. Näheres siehe S. 196 (Mario Betti)[6]).

Nachweis zweier Zuckerarten nebeneinander.

Erhält man mit dem gleichen Volum der Lösung der zu untersuchenden Substanz verschiedene Werte für das Reduktionsvermögen bei Anwendung verschiedener Mengen Fehlingscher Lösung, so hat man es mit einer Lösung mehrerer reduzierender Substanzen zu tun (P. Beyersdorfer)[7]).

---

[1]) Landwehr, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 2726.

[2]) N. Schoorl u. van Kalmthout, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 280.

[3]) Votoček u. Nemeček, nach Chem. Zentralbl. **1910** I, 1754.

[4]) Kahl, Inaug.-Diss., Freiburg 1904; siehe auch Chem. Zentralbl. **1908** II, 1293.

[5]) Neuberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 959, 2626; **37** (1904) 4616.

[6]) Mario Betti, nach Chem. Zentralbl. **1912** I, 1549.

[7]) P. Beyersdorfer, nach Chem. Zentralbl. **1913** I, 1066.

I. Diosen.

Glykolaldehyd $C_2H_4O_2$ = CH_2OH . CHO. Süßschmeckende Platten. Smp. 95—97°. Leicht in Wasser und heißem Weingeist, schwer in Aether löslich. Ein wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Reduziert alkalische Kupferlösung; liefert durch Bromwasser oxydiert Glykolsäure und Oxalsäure. Nicht gärungsfähig.

Phenylosazon = (Glyoxalphenylosazon) $C_{14}H_{14}N_4$ = $[CH:N.NH(C_6H_5)]_2$. Blaßgelbe Blättchen, Smp. 169—170°, oder dunkelgelbe Prismen, Smp. 177—180°.

p-Nitrophenylosazon $C_{14}H_{12}N_6O_4$ = $[CH:N.NH(C_6H_4NO_2)]_2$. Hellrote Nadeln. Smp. 311°. Löslich in Nitrobenzol und Anilin. Wird mit weingeistigem Kali tiefblau.

Mit α-Naphthol und Schwefelsäure (siehe S. 173) tritt violetter Ring und rote bis blauviolette Lösung ein (Neuberg).

α-Oxymethylnaphthocinchoninsäure (siehe S. 111) $C_5H_{11}NO_3$. Smp. 255°.

II. Triosen.

Glyzerose (d, l-Glyzerinaldehyd) $C_3H_6O_3$ = CH_2OH . CHOH . CHO. Schwach süßschmeckendes Pulver oder (aus Methylalkohol) zu Sternen gruppierte Nadeln. Smp. 138° (Karamelgeruch!). Leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Nicht gärungsfähig. Reduziert bereits in der Kälte alkalische Kupferlösung u. dgl.

Phenylosazon $C_{15}H_{16}N_4O$ = CH_2OH . C . (N . NH . C_6H_5) . CH(N . NH . C_6H_5). Gelbe Blätter (aus Benzol). Smp. 132°. Schwer in heißem Wasser, besser in heißem Benzol, leicht in Weingeist löslich.

p-Bromphenylosazon

$C_{15}H_{14}ON_4Br_2$ = CH_2OH . C . (N . NH . C_6H_4Br) . CH(N . NH . C_6H_4Br).

Smp. 168°. Durch dreitägige Einwirkung der Komponenten in Essigsäure bei 40°.

p-Nitrophenylosazon

$C_{15}H_{14}O_5N_6$ = CH_2OH . C(N . NH . $C_6H_4NO_2$)CH(N . NH . $C_6H_4NO_2$).

Scharlachfarbige Nadeln (aus Nitrobenzol und Toluol). Smp. ca. 315° (Gasentwicklung) wenig löslich in Weingeist und Aether.

Glyzerose gibt Farbenreaktionen mit α-Naphthol-Schwefelsäure, sowie Orzin- und Phlorogluzin-Salzsäure, letztere beide ähnlich wie die Pentosen (siehe S. 180).

Bringt man ein Gemisch von einigen Tropfen 0,25%iger Glyzeroselösung, 0,5 ccm kalt gesättigter Phlorogluzinlösung und einer Spur Schwefelsäure zur Erwärmung kurz in heißes Wasser, so entsteht sofort ein flockiger Niederschlag, bei schwächeren Lösungen milchige Trübung (Wohl und Neuberg)[1].

Dioxyaceton $C_3H_6O_3$ = CH_2OH . CO . CH_2OH. Spießige oder flachprismatische Kristalle (Smp. 68—75°) von süßem Geschmack oder als amorphe Modifikation, erstere in kaltem Wasser und in heißem Weingeist leicht, in kaltem schwer löslich, letztere auch in kaltem Weingeist leicht löslich. Durch Hefe vergärbar. Besitzt Reduktionsvermögen. Mit Natriumbisulfit entsteht ein schwer lösliches Additionsprodukt.

Oxim $C_3H_7O_3N$ = CH_2OH . C . N.OH . CH_2OH. Drusen. Smp. 84°. Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich.

---

[1]) Wohl u. Neuberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 3095.

Phenylosazon identisch mit dem der Glyzerose.

Methylphenylosazon

$C_{17}H_{20}N_4O = CH_2OH.(CN.N.C_6H_5CH_3).(CH.N.N.C_6H_5CH_3)$.

Gelbe Nadeln. Smp. 127—130° (Zersetzung). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Weingeist und Benzol.

Dioxyaceton gibt die Farbenreaktionen mit α-Naphthol, Orzin und Phlorogluzin ähnlich wie Glyzerose, gibt aber außerdem rote Färbung und braunroten, in Weingeist dunkelrot löslichen Niederschlag, wenn man mit Resorzin und einem Gemisch gleicher Teile rauchender Salzsäure und Wasser erwärmt (Neuberg)[1]. Die Reaktion mit Phlorogluzin nach Wohl und Neuberg (siehe Glyzerose) tritt nicht ein.

Trennung des Dioxyacetons von Glyzerose nach Neuberg mit as-Methylphenylhydrazin siehe Ber. der deutschen chem. Gesellsch. **35** 964.

III. Tetrosen und Methyltetrosen.

Erythrose $C_4H_8O_4$. Sirup, nicht gärungsfähig.

Phenylosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2$. Smp. der d-Verbindung 166—168°, der l-Verbindung 164°.

l-Threose $C_4H_8O_4$. Sirup. Phenylosazon identisch mit dem der d-Erythrose.

Digitoxose $C_6H_{12}O_4$. Wahrscheinlich eine Dimethyltetrose, Spaltungsprodukt des Digitoxins und Gitalins. Prismen und Tafeln. Smp. 101°. Leicht in Wasser und Weingeist löslich. $[\alpha]_D = +46°$. Gegen Säuren sehr empfindlich.

Oxim $C_6H_{13}NO_4$. Glänzende Nadeln. Smp. 102°. Löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Digitoxose ist der Träger der Kilianischen Digitoxinreaktion[2]. Löst man in ein wenig eisenhaltigem Eisessig (100 ccm Eisessig + 1 ccm 5%ige Ferrisulfatlösung) und unterschichtet mit eisenhaltiger Schwefelsäure (100 ccm konzentrierte Schwefelsäure + 1 ccm 5%ige Ferrisulfatlösung), so entsteht eine blaue Zone, deren Färbung sich allmählich dem Eisessig mitteilt, der zuletzt blaugrün wird.

Apiose $C_5H_{10}O_5 = CH_2OH.COH(CH_2OH).CHOH.COH$. β-Oxymethyltetrose. Spaltungsprodukt des Apiins. Inaktiver, nicht vergärbarer Sirup.

Phenylosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Gelbe Nadeln. Smp. 156°.

p-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_3$. Gelbe Nadeln. Smp. 209—212°.

IV. Pentosen (Aldopentosen).

Von den Pentosen haben nur die Aldopentosen praktische Bedeutung und die nachfolgenden allgemeinen Ausführungen beziehen sich nur auf sie.

Für den Nachweis der Pentosen stehen außer den allgemeinen Methoden, z. B. N-Bestimmung der Phenylhydrazone oder Osazone, zwei Wege zur Verfügung:

---

[1]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31** (1900) 564; Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerind. **51** (1901) 271.

[2]) Kiliani, Arch. d. Pharm. **234** (1896) 273.

1. Man destilliert mit Säure (am besten mit 12½ %iger Salzsäure) und weist das Furfurol im Destillate nach (Reaktionen siehe S. 136). Bei geringen Mengen empfiehlt es sich, das Furfurol auszuäthern und die Reaktionen mit der konzentrierten ätherischen Lösung (bei völligem Verdunsten geht auch Furfurol verloren) vorzunehmen.

2. Farbenreaktionen mit Phenolen (Phlorogluzin, Orzin).

a) Mit Phlorogluzin. Reagens (nach Wheeler und Tollens)[1]: Eine Mischung gleicher Teile Salzsäure (salpetersäurefrei), spez. Gew. 1,19, und Wasser, die man mit etwas mehr Phlorogluzin versetzt, als sich beim Schütteln löst. Erhitzt man damit den Zucker (oder seine Lösung) bis nahe zum Kochen, so tritt eine kirschrote Färbung auf, die nach einigen Minuten unter Trübung und Bildung eines Niederschlags verschwindet. Erwärmt man vor dem Spektralapparat oder bringt die eben kirschrot gewordene Flüssigkeit vor ihn, so tritt ein Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E des Spektrums auf. Zur spektralanalytischen Prüfung kann man auch den bei der Reaktion entstehenden Niederschlag heranziehen („Absatzmethode")[2], indem man die rasch abgekühlte Lösung abfiltriert, den Niederschlag einige Male mit Wasser wäscht und ihn durch Aufgießen von Weingeist in Lösung bringt. Absorptionsband ebenfalls zwischen D und E.

Nach Pinoff[3]) kann man die Reaktion völlig in alkoholischer Lösung ausführen. Man erhält dann nach Zusatz von Aether Lösungen, die im zerstreuten Licht wochenlang haltbar sind. Je nach den Mengenverhältnissen können dabei außer dem Streifen zwischen D und E einer im Rot und ein sehr schwacher im Blau auftreten.

Der abgeschiedene Farbstoff kann auch mit Amylalkohol ausgeschüttelt und so zur spektralanalytischen Prüfung gebracht werden (Salkowski).

b) Orzinreaktion. Reagens nach Allen und Tollens[4]: Man löst ½ g Orzin in ca. 50 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und Salzsäure 1,19.

Erwärmt man ein wenig Pentosenlösung damit, so färbt sich die Flüssigkeit rötlich, dann tritt violettblaue Trübung ein und schließlich scheiden sich blaugrüne Flocken ab. Löst man sie nach dem Auswaschen mit Wasser in Weingeist auf, so entsteht eine schöne grünblaue Lösung, die zwischen C und D und zwar nahe an D und zum

---

[1]) Wheeler u. Tollens, Ann. Chem. **254** (1889) 329.

[2]) Tollens, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **29** (1896) 1204.

[3]) Pinoff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **38** (1905) 766.

[4]) Allen u. Tollens, Ann. Chem. **260** (1890) 305.

Teil auf D ein Absorptionsband zeigt. Auch hier läßt sich der Farbstoff mit Amylalkohol ausschütteln.

Wo es sich (wie in der Harnanalyse) um Unterscheidung von Pentosen und Glykuronsäure (siehe auch S. 387) handelt, kann man nach Bial[1]) folgendermaßen vorgehen: Man erhitzt 4—5 ccm Reagens (1 g Orzin, 500 ccm 30%ige Salzsäure, 25 Tropfen offizinelle Eisenchloridlösung) zum Sieden und läßt nach der Entfernung der Flamme höchstens 1 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzutreten. Die Temperatur der Flüssigkeit darf 95° nicht überschreiten. Die Flüssigkeit färbt sich grün.

Von den Modifikationen der Orzinreaktion seien noch folgende erwähnt:

Nach Pieraerts[2]) erwärmt man 5 ccm der 1—5%igen Zuckerlösung mit 3 Tropfen einer Lösung von 1 g Orzin in 200 ccm 94%igem Weingeist und 5 ccm konzentrierter Salzsäure im siedenden Wasserbad höchstens ½ Stunde.

Nach Naumann[3]) (sehr scharfe Probe) versetzt man 10 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit 5 ccm Eisessig und einigen Tropfen einer 5%igen weingeistigen Orzinlösung, erhitzt zum Sieden und setzt dann tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bis ein deutlicher Farbenton bestehen bleibt. Mit Arabinose tritt violette, mit Xylose violettblaue Färbung auf. Die Färbung bleibt bei den Pentosen auf Zusatz von Wasser bestehen, während sie bei Glykuronsäure in Rot umschlägt.

Die Orzin- und die Phlorogluzinreaktion kann man auch analog ausführen wie die folgende Reaktion.

3. Farbenreaktion mit Anilin. Man erhitzt ein Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und Anilin zum Kochen und setzt einige Tropfen der Pentosenlösung oder ein Körnchen des Zuckers und einige Tropfen starke Salzsäure zu: Prächtig rote Färbung (essigsaures Furfurolanilin) (R. und O. Adler)[4]).

Nachweis der Pentosen neben anderen Zuckern.

Die Gegenwart anderer Zuckerarten verhindert im allgemeinen das Eintreten der Phlorogluzin- und Orzinreaktion nicht. Störend

---

[1]) Bial, Deutsche med. Wochenschr. **1902**, 253.

[2]) Pieraerts, Bull. de l'association des chimistes de sucrerie et distillerie, August 1908.

[3]) Naumann, siehe Biochem. Zeitschr. **1906** I, 383.

[4]) R. u. O. Adler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45** (1905) 500.

wirkt besonders die Fruktose. Man kann sie, ebenso wie andere vergärbare Zucker, erst durch Vergärung mit Hefe entfernen [1]); doch können auch kleine Mengen von Pentosen mitvergoren werden.

Sicherer ist es meist, wenn man im Salzsäuredestillat das Furfurol nachweist (siehe S. 136).

Zum Nachweis der Pentosen neben anderen Zuckern läßt sich ferner die Tatsache heranziehen, daß ihre Osazone in Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind (reichlich bei 50—55°) und, wenn die Konzentration keine sehr starke, erst beim Erkalten ausfallen.

Nachweis der Pentosen neben Glykuronsäure mit der Bialschen Reaktion siehe S. 181.

l-Arabinose $C_5H_{10}O_5 = \begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-CH \\ | \\ OH-CH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$. Häufiges Produkt der Hydrolyse von Schleimen, Membranstoffen und anderen höheren Kohlenhydraten; bei Pentosurie vielleicht im Harn.

Süßschmeckende trikline Nadeln oder Prismen, die zu Drusen vereinigt sind. Smp. 160°. Leicht in heißem, gut in kaltem Wasser löslich (in 1,685 Teilen bei 10°), schwer in 90%igem Weingeist (in 2,38 Teilen bei 9°), nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. $[\alpha]_{D_{18}}$ in 10%iger wäßriger Lösung: + 104,4°. Die Lösung zeigt Mutarotation. Gärt mit Hefe nicht.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2H . C_6H_5$. Farblose Kristalle. Smp. 151—153°. Löslich in 85 Teilen Wasser, 30 Teilen 90%igem Weingeist, nicht in Aether und Benzol, $[\alpha]_D = + 2,5°$ (in 80%igem Weingeist).

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{11}H_{15}BrN_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2H . C_6H_4Br.$$

Durch Mischen einer Lösung von 5 g Arabinose in 50 Teilen Wasser und 6 g p-Bromphenylhydrazin in 80 Teilen warmem Wasser und 20 Teilen 5%iger Essigsäure.

---

[1]) Die nach der Vergärung vergärbarer Zuckerarten hinterbleibenden Flüssigkeiten können (nach Neuberg, Biochem. Zeitschr. **24** [1910] 430) die Orzinreaktion (wie auch die mit α-Naphthol) geben, gelegentlich auch die mit Naphthoresorzin (siehe S. 187). Sie zeigen außerdem optische Aktivität und reduzieren erst nach der Hydrolyse.

Farblose Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Smp. bei 160° (sintert vorher bei 150°) unter Zersetzung. Löslich in 40 Teilen heißem Wasser (und daraus, sowie aus 50%igem Weingeist zu kristallisieren), wenig in heißem Weingeist und Aether.

α-Methylphenylhydrazon

$$C_{12}H_{18}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . CH_3 . C_6H_5.$$

Aus der Mischung der weingeistigen Lösung von Arabinose und Methylphenylhydrazin. Farblose Kristalle. Smp. 161°; 164°. $[\alpha]_D = + 4,3$ (c = 0,5 in absolutem Alkohol); — 21,8° (in Eisessig). Schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

α-Benzylphenylhydrazon

$$C_{18}H_{22}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . C_7H_7 . C_6H_5.$$

Farblose Nadeln. Smp. 170°. $[\alpha]_D = - 14,6°$ (in absolutem Methylalkohol); — 12,8° (in Eisessig). Schwer löslich in Wasser und Weingeist.

Diphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_4 = C_4H_9O_4CH . N_2 . (C_6H_5)_2$. Man erwärmt die konzentrierte wäßrige Lösung der Arabinose (1,5 g) mit der absolut-alkoholischen Lösung des Hydrazins (1,85 g) 15 Minuten im Wasserbad (oder läßt 24 Stunden in der Kälte einwirken). Farblose Nadeln. Smp. 218°. Schwer löslich in heißem Wasser und Weingeist, leicht in Eisessig. Dreht im 100 mm-Rohr + 0° 42′ nach rechts, wenn man 0,2 g Hydrazon im Gemisch von 4 ccm Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol löst.

β-Naphthylhydrazon $C_{15}H_{18}N_2O_4 = C_4H_9O_4CH . N_2 . H . C_{10}H_7$. Aus der Mischung von 1 g Zucker in 1 g Wasser und 1 g β-Naphthylhydrazin in 40 ccm warmem 90%igem Weingeist nach einigem Stehen. Farblose Nadeln. Smp. 176—177°. Gut in heißem, schwer in kaltem Weingeist löslich.

Diphenylmethandimethyldihydrazon

$$C_{25}H_{36}N_4O_8 = CH_2[C_6H_4 . N(CH_3)N : C_5H_{10}O_4]_2.$$

Aus der wäßrig-essigsauren oder wäßrig-alkoholischen Lösung der Komponenten. Amorphes weißes Pulver. Smp. bei 180° (unter Aufschäumen). Unlöslich in Wasser und Weingeist.

Benzhydrazid $C_{12}H_{16}N_2O_5 = C_4H_9O_4CH . N_2H . (C_6H_5CO)$. Aus der Lösung der Komponenten Arabinose und Benzoylhydrazin (in 5 bis 6 Teilen Wasser) bei 1—2tägigem Stehen oder der weingeistigen (in 20 bis 25 Teilen) bei ½stündigem Erhitzen am Rückfluß. Glänzende Blättchen. Smp. 212° (184°). Schwer in Wasser und Weingeist löslich; wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt.

Phenylosazon

$$C_{17}H_{20}N_4O_3 = CH_2OH . (CHOH)_2C : (N_2H . C_6H_5) . CH(N_2H . C_6H_5).$$

Gelbe Nadeln. Smp. 160°. Die Lösung von 0,2 g Osazon im Gemisch von 4 ccm reinem Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol dreht im 1 dm-Rohr + 1° 10′. Löslich in heißem Wasser (auch schon von 50°), Weingeist, Aceton, Pyridin, kaum löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroin.

p-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 196—200° (nach vorherigem Zusammensintern). Leicht löslich in heißem Wasser, Weingeist und anderem, schwer in heißem Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Drehung der Lösung in Pyridin und Alkohol (siehe Phenylosazon): = 0° 28′.

Die Farbenreaktionen der Arabinose sind die allgemeinen der Pentosen.

Nachweis der Arabinose neben anderen Zuckern.

Zur Abscheidung der Arabinose von anderen Körpern ist im allgemeinen das p-Bromphenylhydrazon gut brauchbar; auch das Diphenylhydrazon und das Benzylphenylhydrazon. Besonders zu erwähnen sind folgende Trennungen:

a) Neben Xylose (Maltose und Glykose): Mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, auch mit Diphenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin. Zur Trennung von Xylose und Arabinose kann man auch 1 Teil Zucker in 8 Teilen 75%igem Weingeist lösen und mit Benzylphenylhydrazin die Arabinose fällen. Das nach 12 Stunden abgesaugte Filtrat enthält das Hydrazon der Xylose, das man entweder mit Wasser fällt oder nach Vertreibung des Weingeistes direkt mit Formaldehyd zersetzt (Ruff und Ollendorff)[1]. Vgl. auch S. 186.

b) Neben Galaktose. Man mischt den Sirup mit gleichen Teilen Wasser und der nötigen Menge Benzhydrazid. Die nach einem Tage ausgefallenen Kristalle der Arabinoseverbindung wäscht man mit Wasser und Weingeist, kocht 1/4 Stunde mit Weingeist und wäscht dann nochmals mit Weingeist nach (Subaschow)[2]. Auch das Benzylphenylhydrazon ist zur Trennung gut verwendbar (siehe oben).

d, l-Arabinose $C_5H_{10}O_5$. Selten im Harn. Harte Kristalldrusen. Smp. 163,5—164,5°. Inaktiv.

p-Bromphenylhydrazon. Smp. 160°.
Methylphenylhydrazon. Smp. 173°.

---

[1]) Ruff u. Ollendorff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 3234.

[2]) Nach E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (3. Aufl., Braunschweig 1904) I, 764.

Benzylphenylhydrazon. Smp. 185°.
Diphenylhydrazon. Smp. 206°.
Phenylosazon. Smp. 200—202°.
Reaktionen: Wie bei l-Arabinose.

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

l-Xylose $C_5H_{10}O_5$ = (Formel oben). Häufiges Hydrolyseprodukt von Schleimen und anderen höheren Kohlenhydraten, besonders Membranstoffen und Nukleoproteiden. Farblose, süßschmeckende Nadeln oder zugespitzte monokline, in Drusen angeordnete Prismen. Smp. verschieden angegeben, von 135—140° bis 154°. $[\alpha_D^{10}] = + 18{,}97°$ in 10%iger wäßriger Lösung. Leicht löslich in heißem Wasser und Weingeist, nicht in kaltem absolutem Alkohol und Aether. Zeigt Mutarotation. Nicht durch Hefe vergärbar.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2H . C_6H_5$. Sehr leicht in Wasser löslich.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{11}H_{15}BrN_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2H . C_6H_4Br.$$

Gelbliche Kristalle. Smp. 128°. Wasserlöslich.

α-Methylphenylhydrazon

$$C_{12}H_{18}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . CH_3 . C_6H_5.$$

Blättchen. Smp. 103—105°; 108—110°. Leicht in Wasser löslich.

Benzylphenylhydrazon

$$C_{18}H_{22}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . C_7H_7 . C_6H_5.$$

Aus 3 g Xylose + 5 ccm Wasser und 4 g des Hydrazins in 20 ccm Weingeist nach schwachem Erwärmen und Zusatz von Wasser bis zur schwachen Trübung. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 99°. Schwer in Wasser, leicht in Aether und Petroläther, noch leichter in Weingeist löslich. $[\alpha]_D = - 33°$ (c = 0,57° in Weingeist).

Diphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . (C_6H_5)_2$. Smp. 128°.

β-Naphthylhydrazon $C_{15}H_{18}N_2O_4 = C_4H_9O_4 . CH . N_2 . HC_{10}H_7$. Farblose Kristalle. Smp. 123—124°. Löslich in ca. 14 Teilen 96%igem Weingeist, schwer in Essigäther, noch weniger in Aether und Chloroform löslich.

Phenylosazon

$$C_{17}H_{20}N_4O_3 = CH_2OH(CHOH)_2C : (N_2H . C_6H_5) . CH(N_2 . H . C_6H_5).$$

Hellgelbe seidenglänzende Nadeln oder goldgelbe Tafeln. Smp. verschieden angegeben; niedrigste Angabe 152—155°, höchste 170°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. $[\alpha]_D = -43,36^0$. Die Drehung bleibt im Gegensatz zu der der Arabinoseverbindung in weingeistiger Lösung konstant. Drehung in Pyridinalkohol (siehe Arabinosephenylosazon): $-0^0\ 15'$.

p-Bromphenylosazon $C_{17}H_{18}Br_2N_4O_3$. Gelbe Nadeln. Smp. 208°. Unlöslich in Aceton. In Pyridinalkohol inaktiv.

Außer den allgemeinen Farbenreaktionen der Pentosen gibt Xylose (abweichend von Arabinose) die regelmäßig nur Ketosen zukommende Reaktion von Fenton und Gostling: Bromwasserstoff in ätherischer Lösung bewirkt nach 1—2 Stunden purpurrote Färbung[1]).

Nachweis der Xylose neben anderen Zuckern.

1. Häufig ist es notwendig, die Xylose zur Xylonsäure $C_5H_{10}O_6$ zu oxydieren und diese mit Hilfe des Doppelsalzes Kadmiumxylonat-Bromkadmium oder des Bruzin- eventuell Cinchoninsalzes zu identifizieren. Man mischt 5 g Sirup oder Zucker mit 15 g Wasser, 6 g Kadmiumkarbonat und 3 g Brom, läßt 20 Stunden stehen, erwärmt dann und filtriert siedend. Aus dem konzentrierten Filtrat erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist die Verbindung

$$(C_5H_9O_6)_2 \cdot Cd + CdBr_2 + 2\,H_2O$$

in Form bootförmiger Kristalle, löslich in 26 Teilen Wasser mit $[\alpha]_D = +7,4^0$. Man gewinnt daraus die freie Säure, indem man zunächst mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dessen Vertreibung den Bromwasserstoff mit Silbercarbonat beseitigt.

Erwärmt man die wäßrige Lösung der freien Säure mit Bruzin, das man bis zum Eintritt alkalischer Reaktion zusetzt, schüttelt aus dem Filtrat das überschüssige Bruzin mit Essigäther aus und konzentriert, so erhält man das Bruzinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_5H_{10}O_6$. Drusen aus rhombischen Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Smp. 172—174°, nur in heißem Wasser und Weingeist gut löslich.

Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_5H_{10}O_6$. Nädelchen (aus Weingeist), langgestreckte, zu warzenförmigen Knollen vereinigte Täfelchen (aus Wasser). Smp. 180°.

2. Neben Arabinose. Neben dem Nachweis als Xylonat nach 1. ist noch in Betracht zu ziehen: a) die 4%ige weingeistige Lösung

[1]) Fenton u. Gostling, Journ. of Chem. Soc. London 73, 556; 75, 423. Andere Aldosen geben eine Reaktion erst nach längerer Zeit und dann Rotfärbung.

des Xylosephenylosazons dreht im 1 dm-Rohr 1,3° nach links, die der Arabinoseverbindung ist inaktiv (oder wird es rasch). b) Das p-Bromphenylosazon der Xylose ist in Aether unlöslich, das der Arabinose löslich. c) Versetzt man einen Teil möglichst konzentrierter Lösung mit einer weingeistigen Lösung von ebenso viel β-Naphthylhydrazin, so kristallisiert, wenn man einige Tage unter Umschütteln stehen läßt, zuerst das Naphthylhydrazon der Arabinose größtenteils aus, der Rückstand des im Vakuum über Schwefelsäure eingetrockneten Filtrats gibt, mit heißem Chloroform (eventuell unter Zusatz von wenig Weingeist) aufgenommen, Kristalle der Xyloseverbindung (Hilger und Rothenfußer)[1]). Vgl. weiter S. 184).

V. Methylpentosen.

Allgemeine Reaktionen der Methylpentosen.

1. Destillation mit verdünnter Salzsäure liefert Methylfurfurol. Ueber dessen Nachweis siehe S. 138.

2. Erwärmt man mit Aceton und rauchender Salzsäure im siedenden Wasserbad, so tritt eine himbeerrote Färbung auf, die auch nach 10 Minuten langem Verweilen im Dampfbad noch zu sehen ist (Unterschied von den Pentosen, bei denen die Färbung rasch verschwindet). Absorptionsband im Gelb (Rosenthaler)[2]).

3. Erwärmt man mit rauchender Salzsäure kurz bis zur eintretenden Gelbfärbung, so zeigt die Flüssigkeit ein Absorptionsband zwischen Grün und Blau.

4. Farbenreaktionen treten nicht mit Phlorogluzin- oder Orzinsalzsäure ein (vgl. S. 180), wohl aber bei Verwendung von Naphthoresorzin (Tollens)[3]). Verfährt man dabei wie mit Phlorogluzinsalzsäure nach der „Absatzmethode“, so erhält man violettblaue Lösungen mit stark grüner Fluoreszenz mit einer Bande im Grün und einer auf der D-Linie. Letztere zeigen die Pentosen nicht, wohl aber die Glykuronsäure (vgl. diese).

Nachweis der Methylpentosen neben Pentosen.

Dazu ist Ueberführung in Methylfurfurol und dessen Nachweis (siehe S. 138) am sichersten; doch gelingen auch die unter 2. und 3. angeführten Reaktionen.

---

[1]) Hilger u. Rothenfußer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 35 (1902) 4444.

[2]) Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 165.

[3]) Tollens, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 41 (1908) 1783.

Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2O =$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Häufiges Hydrolyseprodukt von Glykosiden. Anfangs süß, nachträglich schwach bitter schmeckende, monokline, häufig tafelförmige Kristalle. Smp. bei vorsichtigem Erhitzen 94°, bei raschem 105°. Gibt bei langsamem Erwärmen schon unter 70° Wasser ab.

Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, besser in heißem (auch absolutem) Alkohol und in ca. 2 Teilen Methylalkohol.

Frische, verdünnte Lösungen drehen anfangs nach links, später nach rechts. $[\alpha]_D^{20}$: ca. + 8,3° (Enddrehung). Nicht gärbar.

Versetzt man eine Lösung von Rhamnose in verdünnter Schwefelsäure mit der doppelten Menge Kaliumpermanganat und destilliert, nachdem man eventuell Oxalsäure zur Beseitigung der Manganperoxyde zugesetzt hat, so gibt das unter guter Kühlung aufgefangene Destillat die Reaktionen des Acetaldehyds (siehe S. 123).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 . N_2H . C_6H_5$. Aus weingeistiger (eventuell mit gleichem Teil Wasser versetzter) Lösung von gleichen Teilen Rhamnose und Phenylhydrazin. Farblose Blättchen. Smp. 159°. $[\alpha]_D^{20} = + 54{,}2°$. Löslich in 80 Teilen Wasser, auch in Weingeist, nicht in Aether.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}N_2O_4Br = C_6H_{12}O_4 . N_2HC_6H_4Br.$$

Smp. 167°. Löslich in heißem Wasser.

α-Methylphenylhydrazon

$$C_{13}H_{20}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4 . N_2CH_3 . C_6H_5.$$

Aus der Mischung der weingeistigen Lösung der Komponenten. Farblose Kristalle. Smp. 124°. Wenig in Wasser und absolutem Alkohol löslich, leicht in absolutem Methylalkohol.

α-Benzylphenylhydrazon

$$C_{19}H_{24}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4N_2 . C_7H_7 . C_6H_5.$$

Hellgelbe Kristalle. Smp. 121°. Wenig löslich in Wasser, besser in absolutem Alkohol und Methylalkohol.

Diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4 . N_2(C_6H_5)_2$. Zu der möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Teil Rhamnose

fügt man eine weingeistige Lösung von 1,5 Teilen Diphenylhydrazin, klärt mit Wasser oder Weingeist, erhitzt 2 Stunden im Wasserbad unter Rückfluß und setzt nach Verdampfung des Alkohols Aether zu. Kleine Prismen. Smp. 134°. Leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich.

β-Naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4N_2 . H . C_{10}H_7$. Braune Nadeln. Smp. 170°. Schwer löslich in Wasser und Weingeist, leicht in absolutem Methylalkohol.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2H . C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln oder Sterne (aus Benzol). Smp. 180° (Zersetzung). Drehung in Pyridinalkohol (siehe Arabinosazon) + 1° 24′. Nicht löslich in Wasser (auch nicht in heißem), wenig in Benzol und Aether, besser in heißem Weingeist und Eisessig, leicht in Aceton.

p-Nitrophenylosazon

$$C_{18}H_{20}N_6O_7 = C_6H_{10}O_3(N_2 . H . C_6H_4 . NO_2)_2.$$

Aus 1 Teil Rhamnose und 4 Teilen des Hydrazins (in verdünnter Salzsäure gelöst) durch kurzes Erwärmem im Wasserbad. Mikroskopisch kleine, zinnoberrote Nadeln. Smp. 208° (Zersetzung). In Weingeist schwer löslich, leicht in Natronlauge mit tiefblauer, bei gelindem Erwärmen dunkelvioletter Färbung.

Diphenylmethandimethyldihydrazon

$$C_{27}H_{40}O_8N_4 = CH_2[C_6H_4 . N . CH_3 . N : C_6H_{12}O_4]_2.$$

Amorphes Pulver. Smp. 163°.

Die Farbenreaktionen sind die allgemeinen der Methylpentosen.

Nachweis neben anderen Zuckern.

Die Rhamnose zeichnet sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus und ist deshalb bei einigem Zuwarten auch neben anderen Zuckern zu isolieren. Siehe oben das Verhalten gegen Permanganat.

Nachweis neben Pentosen siehe S. 187.

Trennung von Glykose und Xylose: Mit Diphenylmethandimethyldihydrazin (siehe S. 177). Für den Nachweis neben Glykose ist weiter beachtenswert, daß das Osazon der Rhamnose in Aceton leicht, das der Glykose sehr schwer löslich ist.

Trennung von Galaktose: Wurde schon so ausgeführt, daß der Sirup mit wenig absolutem Methylalkohol angerührt und dann in große Mengen absoluten Aethylalkohol gegossen wurde. Beim Stehen in der Kälte geht die Rhamnose in Lösung, die Galaktose bleibt ungelöst.

Chinorose $C_6H_{12}O_5$. Aus Chinovin. Sirup mit süß-bitterem Geschmack. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Rechtsdrehend. Gibt mit Salzsäure erhitzt Methylfurfurol.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Smp. 193—194°.

l-Fukose $C_6H_{12}O_5$. Im Seetang und als Hydrolyseprodukt von Pentosanen. Süßschmeckende Blätter oder mikroskopisch kleine Nadeln. Leicht in Wasser löslich. Die Lösung zeigt nach konstant gewordener Drehung $[\alpha]_D$ = ca. — 75° (vorher stärkere Linksdrehung).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 \cdot N_2HC_6H_5$. Weiße, rhombische Tafeln. Smp. 173°.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{12}O_4N_2HC_6H_4Br.$$

Perlmutterglänzende Schuppen. Smp. 181—183°. Leichter löslich in 50%igem als in 95%igem Weingeist.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Smp. 159°; 177°.

Die Farbenreaktionen der Fukose sind die allgemeinen der Methylpentosen.

Rhodeose (d-Fukose) $C_6H_{12}O_5$. Produkt der Hydrolyse von Convolvulaceen-Glykosiden. Süßschmeckende wasserfreie Nadeln. Smp. 144°. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. $[\alpha]_D^{20} = + 75{,}2°$ (Enddrehung, anfangs stärker).

p-Bromphenylhydrazon $C_{12}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{12}O_4N_2H \cdot C_6H_4Br$. Gelbliche, seidenglänzende Nädelchen. Smp. 184°; 189°. Leicht in heißem Weingeist löslich.

Methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 \cdot N_2CH_3 \cdot C_6H_5$. Farblose, seidenglänzende Nadeln. Smp. 181°. Löslich in siedendem Wasser und Weingeist.

Benzylphenylhydrazon $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 \cdot N_2 \cdot C_7H_7 - C_6H_5$. Weiße Nadeln. Smp. 179°. Leicht in heißem Weingeist löslich.

Diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{12}O_4 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Aus der weingeistigen Lösung des Zuckers und Hydrazins nach mehrstündigem Kochen auf Zusatz von Aether. Weiße Nadeln (aus siedendem Weingeist). Smp. 199°. Schwer auch in siedendem Weingeist löslich.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Kristalle. Smp. 172°; 176,5°. Leicht in Weingeist und Aceton löslich.

Isorhodeose $C_6H_{12}O_5$. Produkt der Hydrolyse von Convolvulaceen-Glykosiden. Rechtsdrehend.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3$. Mikroskopisch kleine gelbe Prismen. Smp. 190°. Weingeistlöslich.

VI. Hexosen.

Die Hexosen unterscheiden sich von den vorhergehenden Zuckern vor allem durch ihr Verhalten gegen starke Salzsäure, mit der sie ω-Oxymethylfurfurol (siehe S. 140) liefern. Sie geben infolgedessen

beim Erwärmen mit Resorzin und Salzsäure Rotfärbung, deren Intensität und Schnelligkeit des Eintretens von der Leichtigkeit abhängt, mit der das Oxymethylfurfurol entsteht (am leichtesten aus Fruktose).

Oxymethylfurfurol geht bei weiterer Einwirkung von Säure in Lävulinsäure über.

$$\underset{\text{Oxymethyl-furfurol}}{C_6H_6O_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Lävulin-säure}}{C_5H_8O_3} + \underset{\text{Ameisen-säure.}}{HCOOH}$$

Man kann somit diese Bildung von Lävulinsäure zum Nachweis von Hexosen benützen [1].

Zum Nachweis der Lävulinsäure [2] erhitzt man die auf Hexosen zu untersuchende Substanz im Wasserbad 20 Stunden lang mit ca. 20%iger Salzsäure in einem Kolben, in dessen Kautschukstöpsel eine lange Glasröhre eingesetzt ist. Nach Beendigung der Einwirkung filtriert man ab und schüttelt das Filtrat viermal mit dem gleichen Volumen Aether aus. Den nach dem Abdampfen des Aethers bleibenden Rückstand erwärmt man auf dem Dampftrockenschrank 1/2 bis 1 Stunde und versucht, ob ein kleiner Teil desselben mit Jod und Natronlauge erwärmt Jodoform bildet. Tritt die Jodoformreaktion ein (bei negativem Ausfall ist Lävulinsäure nicht vorhanden), so löst man den Rückstand in Wasser, digeriert mit Zinkoxyd und führt das nach der Entfärbung mit Kohle und dem Abdampfen erhaltene kristallisierte Zinklävulat durch Fällen seiner konzentrierten Lösung mit Silbernitrat in das schwer lösliche Silbersalz über (siehe auch S. 391).

Durch Hefe werden die meisten natürlich vorkommenden Hexosen glatt vergoren. Eine Ausnahme bildet die Galaktose, die nur schwierig vergoren wird. (Die nicht gärende Sorbinose kommt als solche nicht natürlich vor.)

d-Glykose (Traubenzucker, Dextrose) $C_6H_{12}O_6$ [3] $= \begin{array}{c} CHO \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$.

---

[1]) Lävulinsäure entsteht aber noch auf dieselbe Weise aus Glykosamin, Chitin und Chitose (Hamburger).

[2]) Ann. d. Chem. **243** (1888) 314.

[3]) Formeln der α- und β-Glykose siehe J. Böeseken, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 2614; O. v. Friedrichs, Chem. Zentralbl. **1914** I, 760.

Im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitet. Bei Diabetes mellitus im Harn.

Wasserfrei (aus Methyl- oder Aethylalkohol oder konzentrierter wäßriger Lösung) als feine Nadeln oder rhombisch-hemiedrische Kristalle. Smp. 146°. Wasserhaltig $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Blumenkohlähnliche Warzen, auch säulenförmige Kristalle, aus wäßrigem Alkohol als sechsseitige Tafeln. Smp. je nach der Art des Erhitzens 80—86°.

Rechtsdrehend. Existiert in (mindestens) zwei Modifikationen, deshalb Mutarotation. $[\alpha]_D$ unmittelbar nach dem Auflösen ca. + 100°; nach Eintritt des Gleichgewichts (rasch durch Erhitzen oder Spuren von Alkali) = + 52,5°; doch abhängig von der Konzentration. $[\alpha]_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683p^2$.

Leicht löslich in Wasser (wasserfrei in etwa 1,2 Teilen von 15°), schwerer in Weingeist (in ca. 50 Teilen vom spez. Gew. 0,837 bei 17,5°, 46 Teilen desselben bei Siedetemperatur, in 400 Teilen absolutem Alkohol bei 17,5° und ca. 70 Teilen siedendem) und Methylalkohol (80 Teilen absolutem bei 17,5°, 31 Teilen siedendem). Schwer löslich ferner in Aceton, besser in wasserhaltigem; in absolutem Essigäther nahezu, in Aether völlig unlöslich.

Geschmack süß, halb so süß als Rohrzucker. Vergärt mit Hefe.

Mit der Schiffschen fuchsinschwefligen Säure gibt Glykose keine Rotfärbung, wohl aber nach Villiers und Fayolle, wenn man bei der Darstellung des Reagens jeden Ueberschuß von schwefliger Säure vermieden und das Reagens unter Luftabschluß aufbewahrt hat. Mit Diazobenzolsulfosäure rotviolett.

Glykose ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert (ohne aber darin qualitativ von den anderen Monosacchariden abzuweichen) Metallverbindungen zu niedereren Oxydationsstufen (Kupfer, Wismut) oder zu Metall (Quecksilber und die Edelmetalle), Farbstoffe (Indigo, Lackmus, Alizarinblau, Safranin, Methylenblau) zu Leukoverbindungen, Pikrinsäure zu der rote Salze bildenden Pikraminsäure $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$.

o-Nitrophenylpropiolsäure gibt mit alkalischer Traubenzuckerlösung erwärmt Indigo (durch Reduktion des zunächst entstehenden Isatins)[1].

$$C_6H_4{<}^{C\,:\,C\,.\,COOH}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{N}{>}C\,.\,OH \rightarrow C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}C{=}C{<}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4$$

o-Nitrophenylpropiolsäure — Isatin — Indigo.

Zur Ausführung dieser Reaktion erhitzt man die alkalische Lösung des Reagens und läßt dann die Traubenzuckerlösung zutröpfeln.

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1880) 2260; Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **17** (1893) 88.

Die Färbung geht über Grün in Blau über. Aus der erkalteten Lösung kann der Indigo durch Chloroform ausgeschüttelt werden. Ein Ueberschuß von Traubenzucker ist zu vermeiden, weil sonst Entfärbung unter Bildung von Indigweiß eintritt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte farblos. Mit fixen Alkalien tritt langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen Gelb-, dann Dunkelfärbung unter völliger Zersetzung ein. Durch sehr verdünntes Alkali findet teilweiser Uebergang in Fruktose und Mannose bis zum Gleichgewicht statt.

Durch Oxydation mit Bromwasser entsteht d-Glykonsäure, mit Salpetersäure neben Oxalsäure Zuckersäure[1]). Letztere Reaktion kann zum Nachweis der Glykose benutzt werden. Man dampft den Zucker mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) ein, die wäßrige Lösung des Rückstandes neutralisiert man genau in der Wärme mit kohlensaurem Kalium und bringt durch Eindampfen und Zusatz von Essigsäure das saure zuckersaure Salz zur Abscheidung. Man reinigt es durch Kristallisation und kann es außer durch seine Kristallform (dicke, trapezförmige Tafeln) durch das Silbersalz identifizieren, zu dessen Darstellung man die neutralisierte Lösung mit Silbernitrat fällt.

Bei gleicher Ausführung wird Zuckersäure außerdem nur von Glykuronsäure und der praktisch nicht in Betracht kommenden Gulose geliefert.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 : N_2HC_6H_5$. Fällt aus konzentrierter Lösung der Glykose mit Phenylhydrazin oder E. Fischers Lösung (siehe Reagentienliste) langsam nach 1—2 Tagen aus. Man wäscht mit Aether und fällt aus weingeistiger Lösung durch Aether. Farblose Nädelchen oder Täfelchen. Smp. 144—146°. Leicht löslich in Wasser und heißem Weingeist, kaum in Aether, Benzol, Chloroform.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}N_2O_5Br = C_6H_{12}O_5 : N_2HC_6H_4Br.$$

Smp. 147°; 164—166°.

Methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 : N_2CH_3 . C_6H_5$. Durch allmähliche Konzentration der wäßrig-weingeistigen Lösung der Komponenten, Anrühren des Sirups mit absolutem Alkohol und Umkristallisieren aus Weingeist. Weiße langgestreckte Tafeln. Smp. 130°.

Benzylphenylhydrazon

$$C_{19}H_{24}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5N_2 . C_7H_7 . C_6H_5.$$

---

[1]) Gans u. Tollens, Ann. Chem. **249** (1888) 219.

Hellgelbe Nadeln. Smp. 165°. Kaum in Wasser, mehr in absolutem Alkohol und Methylalkohol löslich.

Diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . (C_6H_5)_2$. Aus einer konzentrierten Traubenzuckerlösung auf Zusatz einer weingeistigen Lösung von 15 Teilen Diphenylhydrazin und so viel Wasser oder Weingeist, daß die Lösung klar bleibt, rasch beim Erwärmen, in 2—3 Tagen in der Kälte. Aus der vom meisten Weingeist befreiten Lösung fällt man mit Aether. Nach Kristallisation aus heißem Wasser farblose schiefe Prismen oder seidenglänzende Kristalle. Smp. 161°. Löslich in heißem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

β-Naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_{10}H_7$. Gelbe Kristalle. Smp. 178—179°. Schwer in Wasser, besser in Weingeist, am leichtesten in Methylalkohol löslich.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4(N_2 . H . C_6H_5)_2$. Durch je nach der Menge ½—2stündiges Erwärmen (im Wasserbad) von Glykose mit Phenylhydrazin am besten mit der Fischerschen Lösung (siehe Reagentienliste). Zur Erzielung schöner Kristalle läßt man am besten im Wasserbad erkalten.

Meist garbenförmige Büschel gelber Nadeln oder kugelige Aggregate. Smp. 205—206° (bei raschem Erhitzen 213°). Unlöslich in kaltem und auch, wenn rein, in heißem Wasser nur wenig löslich. Löslich in ca. 200 Teilen kaltem, absolutem Alkohol, leichter in heißem Weingeist und siedendem Aceton; 0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absolutem Alkohol gelöst drehen im 1 dm-Rohr: — 1° 32′.

Dasselbe Osazon entsteht auch aus Fruktose und Mannose, ist also nur bei deren Abwesenheit für Glykose charakteristisch.

p-Bromphenylosazon

$$C_{18}H_{20}N_4O_4Br_2 = C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_4Br)_2.$$

Gelbe, auch büschelförmig angeordnete Nadeln. Smp. 222°.

p-Nitrophenylosazon $C_{18}H_{20}N_6O_8 = C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_4NO_2)_2$. Rote Nadeln. Smp. 257°. Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln, färbt warme Natronlauge blau.

Spezifische Farbenreaktionen besitzt die Glykose nicht.

Mikrochemie: Besonders geeignet das Phenylosazon; außerdem das Diphenylhydrazon.

Nachweis der Glykose neben anderen Verbindungen.

Kommen andere reduzierende Verbindungen sicher nicht in Betracht, so genügen zwar die Reduktionsreaktionen, man wird aber immer

gut daran tun, noch außerdem eine nicht damit in Zusammenhang stehende Eigenschaft der Glykose heranzuziehen (Rechtsdrehung, Vergärbarkeit, Osazonreaktion). Letzteres ist unbedingt erforderlich, wenn, wie im Harn, noch andere reduzierende (nicht zuckerartige) Körper zugegen sind. Man kann zwar in diesem Fall sich schon durch vorsichtige Ausführung der Reduktionsproben einigermaßen gegen Irrtum schützen, so, wenn man nach Worm-Müller[1]) die Reduktion der alkalischen Kupferlösung bei 90° vor sich gehen läßt, da Glykose schon bei niedrigeren Temperaturen (langsam bereits in der Kälte) reduzierend wirkt als die normalen reduzierenden Harnbestandteile (Harnsäure, Kreatinin). Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man die alkalische Kupferlösung und den Harn oder die Zuckerlösung in gesonderten Reagenzgläsern gleichzeitig zum Sieden, läßt ½—1 Minute abkühlen und gießt dann zusammen. Auch hier wird man aber am besten noch die anderen oben genannten Reaktionen heranziehen. Für den Nachweis neben anderen Zuckern und Kohlenhydraten siehe das folgende:

1. Neben Pentosen (allgemein). a) Die Gärungsprobe (Pentosen sind nicht vergärbar). b) Man stellt die Osazone dar und zieht sie mit heißem oder vorsichtiger mit Wasser von 50—60° aus. Bei genügender Wiederholung gehen die Pentosazone in Lösung, das Glykosazon bleibt zurück.

2. Neben Arabinose. Man fällt die Arabinose durch Diphenylmethan-dimethyldihydrazin oder p-Bromphenylhydrazin (siehe S. 182), äthert aus dem Filtrat das überschüssige Hydrazin nach Verdünnung mit Wasser aus (eventuell beseitigt man es mit Formaldehyd) und weist dann die Glykose durch Abscheidung als Diphenylhydrazon, Phenylosazon oder die sonstigen Proben nach.

3. Neben Xylose. Man stellt die Benzylphenylhydrazone her und behandelt sie mit Weingeist; die Verbindung der Xylose ist darin leicht, die der Glykose schwer löslich.

4. Neben Rhamnose. a) Mit Diphenylmethandimethyldihydrazin, durch welches Rhamnose im Gegensatz zu Glykose sofort gefällt wird. Die Behandlung des Filtrats siehe 2. b) Die Phenylosazone sind mit Aceton einigermaßen trennbar, in dem das Rhamnosazon leicht, das Glykosazon schwer löslich ist. c) Das Phenylhydrazon der Rhamnose löst sich in Wasser beträchtlich schwerer (1 : 80) als das der Glykose. c) Gärungsprobe.

5. Neben Mannose. a) Diese kann durch Diphenylmethan-

---

[1]) Worm-Müller, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 27, 22, 127.

dimethyldihydrazin gefällt werden, siehe 2. b) Phenylhydrazin gibt mit Mannose ein Hydrazon, das in der Kälte (unter 10°) so schwer löslich ist, daß es nahezu quantitativ ausfällt, während das der Glykose gelöst bleibt. Verarbeitung des Filtrats siehe 2. Vgl. auch S. 199.

6. Neben Galaktose. a) Man vergärt die Glykose mit Saccharomyces apiculatus oder Ludwigii (Reinkulturen) am besten in einem wäßrigen, mit je 1% Pepton und Ammoniumphosphat versehenen Absud von Malzkeimlingen. b) Mit Diphenylmethandimethyldihydrazin läßt sich die Galaktose ausfällen. Weiteres siehe 2.

7. Neben Fruktose. a) Die neutrale, weingeistige Lösung wird mit der (aus einer Titration) berechneten Menge as-Methylphenylhydrazin versetzt, dann langsam (in etwa 1 Stunde) auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft und dieser mit dem Methylphenylhydrazon der Glykose eingeimpft. Nach 24 Stunden saugt man die ausgeschiedenen Kristalle des Glykosemethylphenylhydrazons ab, wäscht mit absolutem Alkohol und weist im Filtrat die Fruktose als Methylphenylosazon nach (Neuberg)[1]. Siehe auch S. 205. b) Zu der Lösung der Zucker in 2 Teilen Wasser setzt man eine Lösung von 2 Teilen β-Naphthylhydrazin in 96%igem Weingeist. Das Hydrazon der Glykose kristallisiert dann aus, wenn man unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen läßt. Das Filtrat wird im Vakuum über Schwefelsäure völlig konzentriert. Aus dem Rückstand zieht man mit Chloroform das β-Naphthylhydrazon der Fruktose aus (Hilger und Rothenfußer)[2]. c) Das Diphenylhydrazon der Glykose läßt sich auch bei Gegenwart von Fruktose durch die Aetherfällung abscheiden (siehe S. 194).

d) Sjollemas Lösung I[3]) (siehe Reagentienliste) wird nur durch Glykose reduziert, nicht durch Fruktose. e) Beim Kochen des Gemisches mit Benzidin und 96%igem Weingeist und nachherigem Einengen wird Glykose als Diglykosebenzidid $C_{24}H_{34}O_{10}N_2$ ausgefällt (O. Adler)[4]. Vgl. auch S. 207.

f) Mit β-Naphtholbenzylamin $C_6H_5 . (CH . NH_2 . (C_{10}H_6OH)$ (M. Betti)[5]. Eine Lösung von je 0,9 g Glykose und Fruktose in

[1]) Neuberg, Ber. d. deutschen chem. Ges. **35** (1902) 965.

[2]) Hilger u. Rothenfußer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 4444.

[3]) Die Zusammensetzung des Reagens ist nicht leicht zu treffen, infolgedessen ist auch die Reaktion unsicher.

[4]) O. Adler, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 1742.

[5]) M. Betti, nach Chem. Zentralbl. **1912** I, 1549.

Wasser und Weingeist wird mit einer lauwarmen weingeistigen Lösung von 2,5 g der Base vermischt. Nach 24 Stunden dampft man zur Trockne, zerreibt die Kristallmasse mit wenig Wasser, filtriert und wäscht die Kristalle mit wenig Wasser nach. Das Filtrat enthält nur Fruktose. Die Kristalle werden aus Weingeist umkristallisiert:

$$C_7H_{13}ON : C_6H_{12}O_5.$$

Seidenglänzende Nadeln. Smp. 192°.

g) Sind von optisch-aktiven Körpern nur Glykose und Fruktose vorhanden, so ergibt sich die Anwesenheit beider, wenn die polarimetrische Bestimmung ein geringeres Resultat ergibt, als etwa die Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege oder durch Gärung.

8. Neben Maltose. a) Barfoëds Reagens (siehe Reagentienliste) wird durch Glykose reduziert, nicht durch Maltose. b) Das Phenylosazon der Maltose löst sich leichter in Wasser und 50%igem Aceton als das der Glykose. Das nach Behandlung mit diesen Flüssigkeiten im Rückstand bleibende Phenylglykosazon ist an seiner Form neben dem anders aussehenden, etwa noch vorhandenen Maltosazon leicht zu erkennen. c) p-Brombenzhydrazid gibt nach Kahl ein unlösliches Hydrazon nur mit Glykose, nicht mit Maltose.

9. Neben Milchzucker. a) Durch Barfoëds Reagens, welches durch Milchzucker nicht reduziert wird. b) Reinhefen vergären nur die Glykose. c) Das Milchzuckerosazon ist durch heißes Wasser ausziehbar; das Phenylglykosazon ist neben ihm auch durch die Form leicht zu erkennen. d) p-Brombenzhydrazid gibt nach Kahl mit Milchzucker kein unlösliches Hydrazon.

10. Neben Dextrin. a) Durch Barfoëds und Soldainis Reagens, welche Dextrin nicht reduzieren. b) Häufig wird es von Vorteil sein, die Glykose durch Auskochen mit 90%igem Weingeist von den Dextrinen abzutrennen. Ihre Erkennung im Rückstand des weingeistigen Auszugs wird nach dem oben Angegebenen leicht möglich sein.

Mannose (d-Mannose) $C_6H_{12}O_6 =$

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

. Im Pflanzenreich häufig, besonders in Form der Mannane (Bestandteile von Schleimen und Membranen).

Rhombische, süßschmeckende Prismen (aus Weingeist). Smp. 132°. Leicht in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Aether löslich. (In 4 Teilen Wasser von 17,5° und 24 Teilen 90%igem Weingeist derselben Temperatur.)

Dreht frisch gelöst nach links, später nach rechts; $[\alpha]_D$ der konstant gewordenen (2%igen) Lösung $= + 14{,}25°$.

Gegen Aldehydreagentien, Metallsalzlösungen, Farbstoffe verhält sich Mannose genau wie Glykose; sie wird ebenfalls durch die gewöhnlichen Hefesorten vergoren.

Reduktion mit Natriumamalgam ergibt d-Mannit, Oxydation mit Bromwasser d-Mannonsäure, mit Salpetersäure d-Mannozuckersäure.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 : N_2HC_6H_5$. Fällt aus (nicht zu sehr) verdünnter Lösung bereits in der Kälte aus. Farblose rhombische Prismen oder Tafeln. Smp. (bei raschem Erhitzen) 195—200°. Schwer in kaltem und nur in etwa 100 Teilen heißem Wasser löslich; schwer löslich ferner in Weingeist, Aether, Aceton und Benzol, besser in heißem 60%igem Weingeist.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}N_2O_5Br = C_6H_{12}O_5 : N_2HC_6H_4Br.$$

Seidenglänzende Täfelchen. Smp. 208—210°. Unlöslich in Chloroform, schwer in Weingeist u. dgl., leicht in heißem Eisessig löslich.

α-Methylphenylhydrazon

$$C_{13}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2CH_3 . C_6H_5.$$

Smp. 178°. Schwer in Wasser und Weingeist löslich.

α-Benzylphenylhydrazon

$$C_{19}H_{24}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2C_7H_7 . C_6H_5.$$

Farblose Nadeln. Smp. 165°. Schwer in Wasser und Weingeist, leicht in Eisessig löslich.

Diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . (C_6H_5)_2$. Kristalle. Smp. 155°. Schwer in Wasser löslich.

β-Naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . H . C_{10}H_7$. Weiße, zu Warzen gruppierte, mikroskopisch kleine Nädelchen. Smp. 186°. Schwer in Weingeist löslich.

Diphenylmethan-dimethyldihydrazon

$$C_{27}H_{40}N_4O_{10} = CH_2[C_6H_4 . N(CH_3)N : C_6H_{12}O_5]_2.$$

Weißes Pulver. Smp. 179°.

Das Phenylosazon ist identisch mit dem der Glykose (siehe S. 194).

Nachweis der Mannose neben anderen Verbindungen.

Für den Nachweis der Mannose neben anderen Verbindungen, auch Zuckern, wie Glykose, Galaktose, Maltose, ist am geeignetsten ihre Eigenschaft, mit Phenylhydrazin leicht ein schwer lösliches Hydrazon zu bilden; von Glykose, Xylose, Fruktose, Milchzucker und Maltose unterscheidet sie sich weiter durch ihre Reaktion mit Diphenylmethandimethyldihydrazin. Von Rhamnose läßt sich Mannose nach Feist[1]) durch ammoniakalischen Bleizucker trennen, durch den aus nicht zu verdünnter Lösung Mannose ausfällt, während Rhamnose gelöst bleibt.

In vielen Fällen ist auch Diphenylhydrazin zur Abtrennung der Mannose verwendbar.

Galaktose $C_6H_{12}O_6 =$

```
      CHO
       |
    H—C—OH
       |
   OH—C—H
       |
   OH—C—H
       |
    H—C—OH
       |
      CH2OH
```

. Produkt der Hydrolyse von Milchzucker und vieler höheren Kohlenhydrate. 1. Wasserhaltig $+ 1 H_2O$ aus Wasser. Prismen oder flache Nadeln, wahrscheinlich rhombisch. Smp. 118—120°. 2. Wasserfrei (aus 98%igem Weingeist und aus Methylalkohol). Sechseckige, wahrscheinlich hexagonale Tafeln. Angaben über den Smp. verschieden: niedrigste 161°, höchste 170°.

Schmeckt süß, doch schwächer als Rohrzucker.

Leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem, mäßig in Weingeist und Methylalkohol, kaum in absolutem Alkohol und Aether löslich.

Rechtsdrehend mit Mutarotation. Für den Anfangszustand $[\alpha]_D =$ ca. $+ 130—140°$; für den Endzustand abhängig von Konzentration und Temperatur für

$$p = 4{,}89—35{,}36 \text{ und } t = 10-30° = 83{,}883 + 0{,}0785\, p - 0{,}209\, t.$$

Ist nur bei Gegenwart geeigneter Nährlösung durch Hefe vergärbar und verhält sich gegen die allgemeinen Aldehydreagentien (auch fuchsinschweflige Säure), Reduktionsreagentien usw. wie Glykose.

Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Dulzit; Oxydation mit Bromwasser zu Galaktonsäure, mit Salpetersäure zu Schleimsäure. Letztere Reaktion ist für den qualitativen Nachweis

[1]) Feist, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 2091.

wichtig und kann nach einem von Tollens[1]) (für quantitative Zwecke) angegebenen Verfahren folgendermaßen ausgeführt werden: „5 g Zucker werden mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) in einem Becherglas von ca. 5,7 cm Durchmesser, in welchem die Flüssigkeit ursprünglich eine Höhe von etwa 2,5 cm einnimmt, auf dem Dampfbad erwärmt, bis die Flüssigkeit auf die Höhe von 8—9 mm heruntergedampft ist. Die abgedampfte Menge zerrührt man am folgenden Morgen mit 10 ccm Wasser." Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man mit wenig Wasser aus und bestimmt den Smp. (211—212°, eventuell 225°). Ueber Reaktionen der Schleimsäure siehe S. 353.

Außer Galaktose (und allen galaktosehaltigen höheren Kohlenhydraten) werden noch Querzit und die im Pflanzenreich bisher nicht aufgefundene α-Rhamno-Hexose ebenfalls zu Schleimsäure oxydiert. Bei Gegenwart von viel anderem Zucker kann deren Ausscheidung unterbleiben.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_6H_5$. Aus einer Lösung von 5 g Galaktose in 3 g Wasser auf Zusatz von 5 g Phenylhydrazin. Feine Nadeln (aus Weingeist). Smp. 158°; 160—162°. Löslich in 50 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, in 10 Teilen heißem Weingeist. Unlöslich in Aether und Chloroform.

p-Bromphenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}N_2O_5Br = C_6H_{12}O_5 . N_2H . C_6H_4Br.$$

Smp. 168°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether.

α-Methylphenylhydrazon

$$C_{13}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . CH_3 . C_6H_5.$$

Farblose Nadeln. Smp. (180°) 191°. Wenig in Wasser und Weingeist, leicht in absolutem Methylalkohol löslich.

α-Benzylphenylhydrazon

$$C_{19}H_{24}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . C_7H_7C_6H_5.$$

Hellgelbe Nadeln. Smp. 154°; 157—158°. Wenig löslich in Wasser und absolutem Alkohol, etwas mehr in absolutem Methylalkohol.

Diphenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . (C_6H_5)_2$. Smp. 157°.

β-Naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5 . N_2 . H . C_{10}H_7$. Aus der filtrierten Mischung von 1 g Galaktose in 1 ccm Wasser und 1 g des Hydrazins in 40 ccm 96%igem Weingeist. Weiße Warzen. Smp. 190° (wenn im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; feucht

[1]) Tollens, Ann. Chem. **232** (1886) 186.

luftempfindlich). Wenig in kaltem, leicht in heißem Weingeist, nicht in Aether löslich.

Diphenylmethan-dimethyldihydrazon

$$C_{27}H_{40}N_4O_{10} = CH_2[C_6H_4N(CH_3) . N : C_6H_{12}O_5]_2.$$

Weißes amorphes Pulver. Smp. 185°.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4(N_2 . HC_6H_5)_2$. Gelbe, oft zu kleinen Warzen vereinigte Nadeln. Smp. gewöhnlich 193—194° (bei raschem Erhitzen), bei ganz reinem Material 196—197°; 188° (korr.). Schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform löslich, besser in heißem Wasser, Weingeist und Aether. Die 4%ige Lösung zeigt in Eisessig keine Drehung.

Reaktion: Behandelt man Galaktose (und die sie enthaltenden Zucker) mit Naphthoresorzin und Salzsäure nach der Absatzmethode (siehe S. 180, 2 a), so zeigt die weingeistige Lösung des Absatzes außer einer uncharakteristischen Bande im Grün eine charakteristische auf der D-Linie. Bei Gegenwart von Fruktose erscheint sie erst nach deren Zerstörung (Tollens und Rorive)[1]. Zur Zerstörung der Fruktose erhitzt man die Zucker mit einem Gemisch gleicher Teile Wasser und konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 1/2 Stunde im Wasserbad. Dann filtriert man, entfärbt mit etwas Blutkohle, filtriert wieder und stellt dann die Reaktion mit Naphthoresorzin an.

Nachweis der Galaktose neben anderen Verbindungen.

Außer der Ueberführung in Schleimsäure (siehe oben) kommt allgemein besonders die Abscheidung als α-Methylphenylhydrazon, Phenylhydrazon, Phenylosazon und Diphenylmethan-dimethyldihydrazon in Betracht.

1. Neben l-Arabinose. a) Man stellt die Phenylhydrazone her und behandelt sie mit Chloroform; das der Galaktose bleibt ungelöst (Herzfeld und Stolle)[2]. b) Man fällt die Arabinose als Diphenylhydrazon und die Galaktose aus der Mutterlauge als Methylphenylhydrazon. Näheres siehe 2. c). c) Oder man fällt die Galaktose mit β-Naphthylhydrazin und aus der Mutterlauge die Arabinose als Benzylphenylhydrazon. Näheres siehe 2. a) oder umgekehrt siehe 2. b).

2. Neben l-Arabinose und Glykose[3]. a) Die weingeistige Lösung der Zucker läßt man mit der Lösung der äquivalenten Menge

[1]) Tollens u. Rorive, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 1783.

[2]) Nach v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten (1904) I, 764.

[3]) Hilger u. Rothenfußer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 1844.

β-Naphthylhydrazin in 40 Teilen Weingeist 15—20 Stunden stehen; das Hydrazon der Galaktose fällt aus. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft, mit frisch dargestellter 40%iger Formaldehydlösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Formaldehydhydrazon mit Essigäther extrahiert. Nachdem der Formaldehyd (durch wiederholtes Aufnehmen der Zucker mit Wasser und Eindunsten unter Aufblasen eines Luftstromes) vertrieben ist, wird der Sirup mit so viel Wasser aufgenommen, daß die Zucker nach Zusatz einer Lösung von Benzylphenylhydrazin (in berechneter Menge) in absolutem Alkohol in der 15fachen Menge 75%igem Weingeist gelöst sind. Das Benzylphenylhydrazon der Arabinose fällt aus. Die Mutterlauge wird wie oben weiterverarbeitet, das Formaldehyd-Benzylphenylhydrazon mit Aether extrahiert und zuletzt die Glykose als Diphenylhydrazon gefällt.

b) Ein anderes, wie das vorhergehende von Hilger und Rothenfußer[1]) herrührendes Verfahren zur Trennung von Galaktose, Arabinose und Glykose ist das folgende: Aus einer Lösung von 5 g Zucker in 10 ccm Wasser, die mit 10 ccm Alkohol gemischt ist, wird durch Zusatz einer berechneten Menge von Benzylphenylhydrazin, die in etwa dem 8fachen Volum absolutem Alkohol gelöst ist, die Arabinose gefällt, was nach 15—20stündigem Stehenlassen in verschlossenem Gefäße erfolgt ist. Die Mutterlauge wird wie oben weiterbehandelt (das Formaldehydhydrazon wird ausgeäthert). Die vom Hydrazin und dem Formaldehyd befreite Flüssigkeit wird möglichst weit eingedampft, der Sirup mit absolutem Alkohol aufgenommen und das Filtrat mit der nötigen Menge einer weingeistigen Lösung von Naphthylhydrazin und 96%igem Alkohol auf 100 ccm gebracht. Nach 15—20 Stunden kann das ausgeschiedene Naphthylhydrazon der Galaktose abfiltriert und mit Aether nachgewaschen werden. Konzentriert man die Mutterlauge im Vakuum über Schwefelsäure, so scheidet sich zuerst noch eine weitere Menge Naphthylhydrazon der Galaktose und weiter das der Glykose aus. Rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Mutterlauge wieder mit Formaldehyd zersetzt, das Formaldehyd-Naphthylhydrazon mit Essigäther beseitigt, den vom Formaldehyd befreiten Sirup mit wenig Wasser aufnimmt und mit einer Lösung von Diphenylhydrazin in der 25fachen Menge Weingeist am Rückflußkühler erhitzt. Versetzt man die von einem Teil des Weingeistes befreite Flüssigkeit mit Aether und filtriert, so scheiden sich die Kristalle des

[1]) Hilger u. Rothenfußer, l. c. S. 201.

Glykose-Diphenylhydrazons aus, wenn man im geschlossenen Gefäße stehen läßt.

c) Man kann auch nach Maurenbrecher und Tollens[1]) folgendermaßen verfahren: Die Lösung des Sirups in der 4fachen Menge Wasser wird nach Zusatz derselben (4fachen) Menge 95%igem Weingeist mit der nötigen Menge Diphenylhydrazin und 2 g Essigsäure ½ Stunde im Wasserbade mit Rückfluß erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Diphenylhydrazon der Arabinose wird abgesaugt und das Filtrat vom überschüssigen Hydrazin durch Ausäthern der mit Barytwasser alkalisch gemachten Flüssigkeit befreit. Nach Entfernen des Baryts mit Schwefelsäure und Behandlung mit Blutkohle wird die Lösung des restierenden Zuckergemisches in 50%igem Weingeist mit as-Methylphenylhydrazin zur Abscheidung der Galaktose versetzt. Im Filtrat kann man die Glykose als Phenylosazon nachweisen.

3. Neben Xylose, Glykose, Milchzucker, Maltose kann Galaktose mit Diphenylmethandimethyldihydrazin nachgewiesen werden[2]).

4. Nachweis neben Glykose, Mannose und Arabinose mit p-Brombenzhydrazid (Kendall und Sherman, Journal of Americ. Chem. Soc. 1908, 1451; Jahresbericht der Pharmazie für 1909, S. 202; Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel **17** [1909] 414).

5. Trennung von Galaktose und Rhamnose. Der Sirup wird mit wenig absolutem Methylalkohol angerührt und dann in große Mengen absoluten Alkohol gegossen. Beim Stehen in der Kälte geht die Rhamnose in Lösung, die Galaktose bleibt ungelöst (N. Waliaschko)[3]).

6. Nachweis neben Glykose. a) Durch as-Methylphenylhydrazin.

b) Durch Phenylhydrazin entweder in der Kälte, da das Galaktosephenylhydrazon beträchtlich schwerer löslich ist als die Glykoseverbindung, oder nach Erwärmung, da die Osazone schon durch ihre Form unterschieden und außerdem durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser (das der Galaktose ist leichter löslich) getrennt werden können.

c) Weiteres siehe oben unter 2.—4. und S. 196.

---

[1]) Maurenbrecher u. Tollens, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 3576.

[2]) v. Braun, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 2169.

[3]) Waliaschko, Arch. d. Pharm. **242** (1904) 390.

Fruktose (d-Fruktose, Lävulose, Fruchtzucker) $C_6H_{12}O_6$ =

```
    CH2OH
    |
    CO
    |
OH—C—H
    |
 H—C—OH
    |
 H—C—OH
    |
    CH2OH
```

. Sehr verbreitet im Pflanzenreich, gelegentlich im Harn.

Wasserfrei (aus absolutem Alkohol, Alkoholäther, Methylalkohol) als kugelige Aggregate oder seidenglänzende Nadeln. Rhombisch. Smp. 95°; als Hydrat $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ beim Stehen des Sirups über Schwefelsäure im Vakuum, in dem es aber leicht völlig wasserfrei wird.

Dreht nach links mit geringer Mutarotation $[\alpha]_D$ für ca. 10%ige Lösungen im Anfang − 104,02, Enddrehung ca. − 92. Drehungsvermögen sehr abhängig von Temperatur und Konzentration. Für $c < 40$ und t 0—40° wird $\alpha_D = -[101{,}38 - 0{,}56\ t + 0{,}108\ c]$. Schmeckt so süß wie Rohrzucker.

Leicht in Wasser und Weingeist löslich, auch in heißem absolutem Alkohol, wenig in kaltem. Gut löslich auch in Aceton, besonders in heißem, und auch in Aetheralkohol (Unterschied von anderen Zuckern). Unlöslich in wasserfreiem Essigäther.

Fruktose ist leicht durch Hefe vergärbar.

In den allgemeinen Aldehydreaktionen gegen Lösungen von Metallsalzen, Farbstoffen usw. verhält sich Fruktose wie Glykose. Sie unterscheidet sich von ihr wesentlich dadurch, daß sie mit Säuren, besonders Salzsäure, viel leichter und bei niederer Temperatur Oxymethylfurfurol liefert[1]) (vgl. S. 190). Die unten angegebenen Farbenreaktionen sind hierauf zurückzuführen.

In konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich Fruktose schon bei geringer Erwärmung unter Schwärzung.

Durch Alkalien in geringer Konzentration tritt teilweise Umlagerung ein (Bildung von Mannose und Glykose), in stärkerer Konzentration und beim Erwärmen zerstören sie weitgehend.

Reduktion mit Natriumamalgam gibt ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit. Oxydation mit Salpetersäure kann, da es sich um ein Keton handelt, keine Säure mit gleichviel C-Atomen liefern; es ent-

---

[1]) van Ekenstein u. Blanksma, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 43 (1910) 2355.

stehen vielmehr Traubensäure und Glykolsäure (Oxalsäure, Ameisensäure).

Behandelt man Fruktose mit Bromwasserstoff in ätherischer Lösung, so bildet sich in 1—2 Stunden unter Auftreten purpurroter Färbung Brommethylfurfurol[1]) CHO . C(=CH—CH=)C . CH_2Br (Furanring, O) (Die Reaktion tritt auch mit anderen Ketosen, sowie mit Xylose ein.)

Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5N_2 . H . C_6H_5$. Aus konzentrierter Lösung der Fruktose mit Phenylhydrazin langsam in der Kälte, rascher bei 100° (Vorsicht wegen Osazonbildung). Weiße Nadeln, löslich in Wasser und heißem Weingeist, unlöslich in absolutem Essigäther.

p-Nitrophenylhydrazon

$$C_{12}H_{17}N_3O_7 = C_6H_{12}O_5N_2H . C_6H_4NO_2.$$

Gelbe Kristalle. Smp. 176°.

β-Naphthylhydrazon $C_{16}H_{20}N_2O_5 = C_6H_{12}O_5N_2H . C_{10}H_7$. Der Mischung der Lösungen von 2 g Fruktose in 10 ccm heißem Methylalkohol und 2 g β-Naphthylhydrazin in 10 ccm heißem Weingeist setzt man nach einigen Stunden 30—40 ccm Chloroform oder Benzol hinzu. Gelbliche Nadeln. Smp. 162° (wenn aus Chloroform oder Benzol umkristallisiert). Leicht löslich in Weingeist, Methylalkohol und Aceton.

Die Osazone der Fruktose sind identisch mit denen der Glykose. Doch besteht ein Unterschied insofern, als unter bestimmten Bedingungen (vgl. auch S. 166) nur die Fruktose (und andere Ketosen) mit asymmetrisch substituierten Hydrazinen, wie as-Methylphenylhydrazin, reagiert.

Methylphenylosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4 = C_6H_{10}O_4(N_2 . CH_3 . C_6H_5)_2$. Die Lösung von 1,8 g Fruktose in 10 ccm Wasser wird mit 4 g Methylphenylhydrazin und Weingeist bis zum Klarwerden der Lösung, dann noch mit 4 ccm 50%iger Essigsäure versetzt und dann höchstens 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die nach 2 Stunden ausgeschiedenen Kristalle können aus 10%igem Alkohol umkristallisiert werden. Gut erfolgt die Kristallisation bei Anwendung eines Kältegemisches von Kohlensäure und Aether. Gelbrote Nadeln (aus Weingeist oder Benzol), hellgelbe aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin. Smp. ca. 158—160°. Reichlich löslich in heißem Weingeist

[1]) Fenton u. Gostling, Journ. Chem. Soc. 73 556.

und Benzol, weniger in denselben kalten Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. 0,2 g in Neubergs Pyridin-Alkoholgemisch gelöst (siehe S. 184 1. Z. v. oben) drehen + 1° 40′.

Farbenreaktionen der Fruktose.

1. Erwärmt man Fruktose mit Resorzin und Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rot (Seliwanoff)[1]. Bei weiterem Erwärmen scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab, der sich in Weingeist mit schön roter Farbe löst. Wenn die Reaktion als für Fruktose typisch angesehen werden soll (siehe oben), so muß sie sehr vorsichtig, jedenfalls unter Vermeidung zu starken Erwärmens (Einstellen in siedendes Wasserbad) ausgeführt werden, am besten so, daß man gleichzeitig je eine Kontrollprobe mit Glykose und Fruktose ansetzt. Nach Tollens[2] kann die Ausführung in folgender Weise vorgenommen werden: Zu der zu prüfenden Lösung, die man mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure versetzt hat, gibt man von einer Mischung von 0,5 g Resorzin 30 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und erhitzt sehr langsam über kleiner Flamme. Man kann auch nach R. und O. Adler[3] die mit 1—2 Tropfen Salzsäure versetzte Lösung eines Kriställchen Resorzins in Eisessig erhitzen, dann wenige Tropfen der Zuckerlösung zusetzen und dann nochmals erhitzen.

Die Seliwanoffsche Reaktion läßt sich nach H. Rosin[4] verschärfen, wenn man nach dem Abkühlen kohlensaures Natrium im Ueberschuß zusetzt und mit Amylalkohol ausschüttelt. Dieser nimmt einen roten Farbstoff auf, der einen Stich ins Gelbliche zeigt, schwach grün fluoresziert und durch Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols rein rosarot wird. Der Farbstoff zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün bei der Linie E bis hin zu b, stärkere Lösungen noch einen zweiten schwachen im Blau bei der Linie F. Aehnlich ist die Modifikation von Borchardt[5], der die (im Becherglas) mit Soda übersättigte Lösung nach Rückgabe ins Reagenzglas mit Essigäther ausschütteln läßt. Letzterer färbt sich gelb.

Die Seliwanoffsche Reaktion tritt außer mit Fruktose mit allen Fruktose enthaltenden Zuckern (Rohrzucker u. dgl.) ein, außerdem mit Sorbose.

---

[1] Seliwanoff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **20** (1887) 181.
[2] Tollens, Zeitschr. d. Vereins f. deutsche Zuckerindustrie **41** 895.
[3] R. u. O. Adler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45** (1905) 500.
[4] Rosin, Zeitschr. f. physiol. Chem. **38** (1903) 555.
[5] Borchardt, Zeitschr. f. physiol. Chem. **55** (1908) 241.

Bei der Seliwanoffschen Reaktion soll bei gleichzeitiger Gegenwart von Glykose die Salzsäure nicht stärker sein als 12,5%, das Erhitzen nicht länger dauern als 20—30 Sekunden und Glykose nicht mehr als 2% vorhanden sein, da sonst die Reaktion auch mit Glykose eintritt[1].

2. Erwärmt man in derselben Weise wie bei 1. mit Diphenylaminsalzsäure, so entsteht zunächst eine dunkelblaue Färbung (Ihl-Pechmann)[2]. Der diese hervorrufende Farbstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Amylalkohol und Essigäther.

3. Erwärmt man 10 ccm Zuckerlösung mit 10 ccm 4%iger Ammonmolybdatlösung und 0,2 ccm Eisessig 3 Minuten lang im Wasserbad auf 95—98°, so tritt Blaufärbung ein (Gawalowski, Pinoff)[3].

4. Schüttelt man ein wenig Fruktose mit 10 ccm rauchender Salzsäure und 5 ccm Sesamöl, so färbt sich (eventuell nach leichtem Erwärmen) die Flüssigkeit in ihrer wäßrigen Schicht rot (Umkehrung der Baudouinschen Reaktion auf Sesamöl).

5. Benetzt man mit der Zuckerlösung eine Porzellanplatte, legt diese auf ein siedendes Wasserbad und läßt einige Tropfen 1%ige Arsensäurelösung auffließen, so tritt eine anfangs rote, später prachtvoll purpurne Färbung ein (Maumené).

6. Erwärmt man mit Naphthoresorzin und Salzsäure, so erhält man eine rote Flüssigkeit mit mehr purpur- oder violettroter Nuance als bei der Seliwanoffschen Reaktion (Tollens und Rorive)[4].

7. Erwärmen mit Vanillin-Salzsäure: Rotfärbung (Rosenthaler)[5].

Nachweis der Fruktose neben anderen Verbindungen.

Fruktose ist durch ihre Linksdrehung, die Farbenreaktionen und das Methylphenylosazon so gut charakterisiert, daß ihr Nachweis immer leicht zu erbringen ist, solange andere Ketosen (die aber praktisch nicht in Betracht kommen) fehlen. Außerdem kommen in Betracht:

1. Neben Glykose. a) Die Kupfer-Glykokolllösung von Pieraerts wird bei 12stündiger Einwirkung in der Kälte nur von Fruktose reduziert. b) Gibt man zu einer 10%igen kalten Zuckerlösung so viel Kalkhydrat, daß etwa 6 Teile des letzteren auf 10 Teile

[1] Königsfeld, Biochem. Zeitschr. 38 (1912) 310.

[2] Ihl-Pechmann, nach Jolles, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. 19 (1909) 484.

[3] Pinoff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 38 (1905) 3308.

[4] Tollens u. Rorive, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 41 (1908) 1783.

[5] Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 292.

Zucker kommen, so scheidet sich beim Schütteln eine Kalkverbindung der Fruktose ab, die man durch Kohlensäure oder Oxalsäure zerlegen kann (ebenso zur Gewinnung der Glykose das Filtrat).

c) Anreicherung der Fruktose mit Benzidin nach O. Adler (vgl. S. 196). Hat man durch Kochen des Gemisches mit Benzidin und 96%igem Weingeist und nachheriges Einengen die Glykose (als Diglykosebenzidid) ausgefällt, so fällt man aus dem durch Absaugen erhaltenen Filtrat das Benzidin mit Schwefelsäure, wobei die Reste der noch vorhandenen Glykoseverbindung gleichzeitig zersetzt werden. Das Filtrat enthält dann die Fruktose neben wenig Glykose. d) Vgl. auch S. 196.

2. Neben Rohrzucker. Zur Trennung kann die Löslichkeit der Fruktose in Aetheralkohol, zu ihrem exakten Nachweis das Methylphenylosazon benutzt werden; letzteres auch dann, wenn außerdem noch Glykose vorhanden ist. Von den einfacheren Reaktionen sind brauchbar a) die Reaktion mit Ammoniummolybdat in der Ausführung von Pinoff[1]), b) die Chromatreaktion nach Pinoff[1]): Man erwärmt 0,1 g Zucker mit je 5 ccm 5%iger Kaliumbichromat- und Chlorammoniumlösung. Im Verlauf von längstens 20 Minuten (meist früher) findet Bildung eines gelben Niederschlags statt (ähnlich auch mit Sorbose), während Rohrzucker allein in dieser Zeit höchstens eine schwache Trübung gibt.

d-Sorbinose (d-Sorbose, d-Sorbin) $C_6H_{12}O_6$ =

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

. Im Saft der Vogelbeeren. Harte, süßschmeckende rhombische Kristalle. Smp. 154°. Löslich in etwa 2 Teilen Wasser und 400 Teilen absolutem Alkohol von 17°. $[\alpha]_D = -43{,}4°$ (in 10%iger Lösung).

Durch Hefe nicht vergärbar (Unterschied von Fruktose).

Verhält sich gegen Aldehydreagentien usw. wie Fruktose; auch die Farbenreaktionen sind identisch. Durch Natriumamalgam entstehen d-Sorbit und d-Idit, durch konzentrierte Salpetersäure d-Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aposorbinsäure.

Durch verdünntes Alkali erfolgt Umlagerung, durch konzentriertes Zersetzung unter Gelbfärbung.

Phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Wird das zunächst entstehende rote Oel aus seiner Lösung in warmem Aceton mit Aether gefällt, so entstehen feine, zu Kugeln

---

[1]) Pinoff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 38 (1905) 3308.

aggregierte Nadeln. Smp. 164° (Sintern bei 162°). Kaum löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, leicht löslich in heißem Weingeist und Aceton.

p-Bromphenylosazon $C_{18}H_{20}Br_2N_4O_4$. Gelbe Nadeln. Smp. 181°. Kaum in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie Weingeist usw. löslich.

Erwärmt man 0,1 g Sorbinose mit je 5 ccm 5%iger Kaliumbichromat- und Chlorammoniumlösung im Wasserbad bei 95—98°, so tritt nach 12 Minuten ein gelber Niederschlag ein (bei Fruktose ebenso, bei anderen Zuckerarten nicht) (Pinoff)[1].

B. Disaccharide.

Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$: Im Pflanzenreich weit verbreitet. Monokline, süßschmeckende Kristalle, die bei 160° zu schmelzen beginnen.

Leicht löslich schon in kaltem Wasser. 100 Teile Lösung enthalten nach Herzfeld:

Bei °C	5,2	19,15	28,8	49,53	59,4	99,45
Prozent Zucker .	65,17	66,65	68,31	72,23	74,33	82,76

Ferner löslich in 80 Teilen siedendem absolutem Alkohol, weniger in kaltem, in ca. 100 Teilen 90%igem Weingeist von 15°, in 12,5 Teilen 80%igem derselben Temperatur und noch leichter in noch mehr verdünntem; wenig in kaltem, besser in heißem Methylalkohol löslich. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D$ (bis zu 40%igen Lösungen) = + 66,5°.

Der bis zum Schmelzen erhitzt gewesene Rohrzucker erstarrt glasig amorph (allmählich tritt wieder Kristallisation ein), wird die Erhitzung höher getrieben, so tritt Bildung von Caramel (siehe S. 215) ein.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (langsam schon beim Kochen in wäßriger Lösung) tritt Hydrolyse zu Glykose und Fruktose ein.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruktose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Da die Fruktose eine beträchtlich höhere spezifische Drehung (nach links) aufweist als die Glykose (nach rechts), so dreht die Flüssigkeit, die vor Beginn der Hydrolyse nach rechts drehte, nach deren Beendigung nach links (Inversion).

Manche Enzyme, wie besonders das Invertin der Hefe, wirken ebenfalls invertierend.

Rohrzucker wirkt, ausgenommen auf alkalische Quecksilberlösung, nicht reduzierend, wenigstens nicht, so lange nicht durch

[1]) Pinoff, l. c. S. 208 Anm. 1.

längere Einwirkung der Reagentien in der Wärme Hydrolyse erfolgen kann; ebensowenig bildet er Hydrazone oder Osazone.

Mit Hefe tritt Vergärung ein, nachdem zunächst durch deren Invertin Hydrolyse stattgefunden hat.

Gegen Alkalien ist Rohrzucker wesentlich beständiger als seine Spaltungsprodukte; mit konzentrierter Schwefelsäure tritt schon bei gelinder Erwärmung Schwärzung ein. Die Farbenreaktionen des Rohrzuckers sind im allgemeinen dieselben, die auch mit Fruktose eintreten (siehe S. 206), immer dann, wenn gleichzeitig eine Hydrolyse erfolgen kann.

Monocalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}, CaO + 2\,H_2O$. Aus äquimolekularen Mengen Rohrzucker und Aetzkalk in wäßriger Lösung durch nachheriges Fällen mit Weingeist. Weiße amorphe Masse, leicht in kaltem Wasser löslich. Verdünnte und stark konzentrierte Lösungen scheiden beim Kochen Tricalciumsaccharat ab unter Freiwerden von Zucker:

$$3\,C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,CaO = C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,3\,CaO + 2\,C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Beim Erkalten klärt sich die Lösung wieder.

Bicalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}2CaO$. Durch Einrühren von 2 Mol. feinsten Aetzkalks in die Zuckerlösung und Abkühlen mit Eis. Farblose, in 33 Teilen kaltem Wasser lösliche Kristalle, die beim Kochen analog der Monocalciumverbindung das unlösliche Tricalciumsaccharat bilden.

Tricalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,3\,CaO + 3\,H_2O$. Durch Eintragen der theoretischen Menge Kalk in eine weingeistige Zuckerlösung oder durch Kochen der wäßrigen Lösungen der Mono- und Bicalciumverbindung. Weiße Masse. Löslich in 100 Teilen kaltem und 200 Teilen siedendem Wasser, leicht in Zuckerwasser, wenig in Weingeist.

Dicalciumsaccharat-Calciumsulfat $C_{12}H_{22}O_{11}.2\,CaO.CaSO_4$. Man bringt die Komponenten in den berechneten Mengen mit Wasser zusammen und kühlt ab. Zarte, weiche, mikroskopisch kleine Kristalle, schwer in Wasser löslich.

Monostrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,SrO + 5\,H_2O$. Durch Einrühren der berechneten Menge Strontianhydrat $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$ in eine 20—25%ige, auf 70—75° erhitzte Zuckerlösung und Umrühren während dem Erkalten (am besten unter Einimpfen von ein wenig der Verbindung). Aggregate von Nädelchen oder blumenkohlartige Warzen. Die warm gesättigte Lösung scheidet, auf über 60° erwärmt, die Bistrontiumverbindung aus.

Bistrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\,.\,2\,SrO$. Durch Einrühren

von Strontianhydrat in siedende, ungefähr 15%ige Zuckerlösung; trägt man davon mehr als 3 Mol. auf 1 Mol. Zucker ein und läßt dann noch etwa 8—10 Minuten sieden, so fällt der Zucker fast quantitativ. Dichte, kristallinische Masse, die sich in ca. 80 Teilen siedendem Wasser löst.

Bariumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} . BaO$. Durch Kochen einer Lösung von 1 Teil Zucker in 2 Teilen Wasser mit einer Lösung von 1 Teil Barythydrat in 3 Teilen Wasser oder durch Aufkochen von 500 g 6%iger Zuckerlösung und 100 g 20%iger Barythydratlösung und Erkaltenlassen unter Luftabschluß. Farblose Kristalle, die sich in 47,6 Teilen Wasser von 15° und 43,4 Teilen Wasser von 100°, leicht in Zuckerwasser und nicht in Weingeist lösen.

Bleisaccharat $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11} + 5 H_2O$. Man rührt 1 Mol. Zucker, die doppelte Menge Wasser, 2 Mol. Bleioxyd einige Minuten auf dem Wasserbad durch, läßt erkalten und wäscht nach 24 Stunden mit kaltem Wasser aus. Sphärokristalle oder weiße, zu Warzen vereinigte Nadeln, die in 10600 Teilen kaltem und 2000 Teilen heißem Wasser löslich sind.

Der Nachweis des Rohrzuckers neben anderen Verbindungen wird stets am sichersten so erfolgen, daß man ihn zunächst isoliert. Da dies durch einfache Kristallisation nicht immer möglich ist, so scheidet man ihn am besten als Metallverbindung aus, wofür sich die Bistrontianverbindung (siehe oben) als am geeignetsten erwiesen hat. Die abgeschiedene Strontiumverbindung wäscht man, falls es sich um Pflanzenauszüge[1]) handelt, nach Schulze[2]) nach dem Abpressen mit Weingeist aus, kocht 30 Minuten mit Strontianhydratlösung und filtriert heiß ab. Der zwischen Fließpapier abgepreßte Rückstand wird in Wasser suspendiert und durch Kohlensäure zersetzt. Die Flüssigkeit wird abgedampft, mit heißem Weingeist aufgenommen und zur Kristallisation der Verdunstung überlassen.

In Fällen, wo nichts anderes in Betracht kommen kann, genügt es, festzustellen, daß die ursprünglich rechtsdrehende, die Farbenreaktionen des Rohrzuckers gebende Lösung nach der Inversion (durch

---

[1]) Handelt es sich um den Nachweis von Rohrzucker in Pflanzenteilen, so zieht man nach Schulze mit heißem 90%igem Weingeist aus, erhitzt den nach dem Erkalten filtrierten Auszug zum Sieden und kocht ½ Stunde mit heiß gesättigter wäßriger Strontianhydratlösung. Die weitere Behandlung siehe oben.

[2]) Schulze, Landw. Versuchsstationen **34** (1887) 408; Zeitzchr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. **38** (1888) 221; Zeitschr. f. physiol. Chem. **27** (1894) 267.

Säuren oder Invertin) nach links dreht oder bei Vorhandensein anderer rechtsdrehender Körper eine Verminderung der Rechtsdrehung eintreten läßt. Sicherer wird dieser Nachweis, wenn man damit die quantitative Bestimmung[1]) der durch die Inversion gebildeten reduzierenden Zucker verbindet und diese mit der Abnahme der Drehung vergleicht. Einer Ablenkung von 1° (im 2-dm-Rohr) entspricht, wenn man nach Herzfeld invertiert und bei 20° beobachtet und den Invertzucker nach Meißl-Wein bestimmt, eine Kupfermenge von 1498 mg.

Zur Prüfung auf Rohrzucker neben allen anderen reduzierenden Zuckern kommt auch das Verfahren von Jolles[2]) in Betracht: Man erhitzt die Zuckerlösung, die nicht mehr als 2% des reduzierenden Zuckers enthalten darf (also eventuell entsprechend zu verdünnen ist), mit $N/_{10}$-Natronlauge[3]) entweder 24 Stunden im Thermostaten bei 37° oder $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler oder im Lintnerschen Druckfläschchen, beides im siedenden Wasserbad. Die reduzierenden Zucker verlieren dabei ihre optische Aktivität ganz oder bis auf geringe Spuren; die des Rohrzuckers bleibt erhalten (siehe auch unten 2.).

1. Neben Glykose und Fruktose. a) Strontianverfahren siehe oben. b) Man zersetzt durch Kochen mit überschüssigem Kalkhydrat die begleitenden reduzierenden Zucker, filtriert die vollständig erkaltete Flüssigkeit ab, scheidet das Calcium mit Kohlensäure aus, reinigt mit Tierkohle, dampft ab usw. (Barfoed). c) Man fällt mit ammoniakalischem Bleiessig und behandelt den Niederschlag der Reihe nach 1. mit Wasser, 2. mit Kohlensäure, 3. mit Schwefelwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure. Durch Wasser geht das Bleisaccharat in Lösung und kann durch Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden; die Kohlensäure zersetzt die Bleiverbindung der Glykose, so daß dann für die Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure nur noch die Bleiverbindung der Fruktose bleibt. Dieses von Winter herrührende Verfahren ist nach Prinsen-Geerligs[4]) brauchbar, aber nicht quantitativ.

2. Neben Arabinose, Glykose, Fruktose, Galaktose,

---

[1]) Für die Ausführung dieser Bestimmungen sei besonders auf die Lehrbücher der Nahrungsmittelchemie verwiesen.

[2]) Jolles, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **20** (1910) 631.

[3]) Man fügt so viel $N/_1$-Natronlauge hinzu, daß die Konzentration des Natrons in der Lösung $N/_{10}$ ist.

[4]) Winter, Prinsen-Geerligs siehe v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten II (1904) 1425.

Milchzucker (nicht neben Maltose). Nach vorheriger Bestimmung des Reduktionsvermögens der wäßrigen Lösung taucht man sie ins siedende Wasserbad, nachdem man ½ g Braunstein (bei größeren Zuckermengen mehr, auf 10—20 g Glykose z. B. 2 g) zugesetzt hat. Auf jedes zu zerstörende Gramm Zucker gibt man allmählich ein Gemisch von 30 ccm offizinellem Wasserstoffperoxyd und 2 ccm Natronlauge von 36° (spez. Gew. 1,333). Nach Beendigung der Reaktion (in etwa 45 Minuten) läßt man erkalten, neutralisiert genau mit verdünnter Essigsäure, entfärbt mit Kohle oder reinigt mit Bleiacetat (ergänzt für quantitative Prüfung zu 100 ccm) und prüft im Polarisationsapparat. Bei Vorhandensein von sehr wenig Rohrzucker läßt man der Zerstörung eine 24stündige Mazeration der trockenen Zucker mit 91°igem Weingeist vorausgehen, in dem bei häufigem Schütteln der Rohrzucker leichter löslich ist als die anderen (Lemeland)[1]).

3. Neben Milchzucker. a) Man streut den Zucker auf konzentrierte Schwefelsäure, die in einem mit Schwefelsäure ausgespülten Reagenzglas sich befindet. In 1—2 Stunden tritt Dunkelbraun- oder Schwarzfärbung ein (mit Milchzucker allein höchstens Gelbfärbung); ebenso tritt Schwärzung ein, wenn man nach Lorin[2]) mit wasserfreier Oxalsäure auf 100° erhitzt. b) Mit Hefe. c) Durch die Resorzin-Salzsäurereaktion (siehe S. 206). d) Vgl. S. 221 Anmerkung.

4. Neben vielen anderen Substanzen durch die Beobachtung der durch Invertin (Hefepulver)[3]) eintretenden Veränderungen (Bourquelot)[4]). Man löst das zu untersuchende Gemisch in 250 ccm Thymolwasser und versetzt 200 ccm davon mit 1 g Hefepulver. Diese Flüssigkeit und die restierenden 50 ccm bringt man in je einer gut verkorkten Flasche in einen auf 25—30° erwärmten Trockenschrank. Nach 2 Tagen entnimmt man jeder Flasche 20 ccm Flüssigkeit, versetzt mit 4 ccm Bleiessig und prüft die Filtrate im 2-dm-Rohr. Die

---

[1]) Lemeland, Journ. Pharm. Chim. [7] **2** (1910) 298.

[2]) Lorin, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **17** 372; Pharm. Zentralhalle **1907**, 43.

[3]) Zur Darstellung des Invertins rührt man Bäckerhefe mit wenig sterilisiertem Wasser an, saugt rasch ab, rührt sie mit dem 8—10fachen Gewicht 95%igem Weingeist an und läßt 12—15 Stunden absetzen. Man saugt dann die Masse auf einem Büchnerschen Filter mit der Pumpe ab, wäscht mit wenig 95%igem Weingeist und dann mit Aether nach und trocknet schließlich bei 30—35° im Trockenschrank. Man bewahrt in gut verschlossener, vor Feuchtigkeit geschützter Flasche. Man kann entweder das Pulver selbst verwenden oder einen (etwa 1%igen) wäßrigen Auszug.

[4]) Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. [6] **14** (1901) 481; Arch. d. Pharm. **245** (1907) 164.

mit Hefepulver versetzte Flüssigkeit muß dann einen Umschlag nach links zeigen, wenn Rohrzucker vorhanden war. Man kann außerdem die neugebildete Menge reduzierenden Zuckers bestimmen und findet dann durch dessen Vergleich mit der Drehungsänderung, ob es sich in der Tat um Rohrzucker handelt, da auch andere Zuckerarten, wie Raffinose, durch Hefepulver unter Entstehung von Lävulose gespalten werden können.

5. Nachweis von Rohrzucker neben Monosacchariden nach S. Rothenfußer[1]) (vgl. auch unten). Die Monosaccharide werden durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von viel Alkali oder Erdalkali zerstört und der Rohrzucker dann mit Hilfe des Diphenylaminreagens (siehe Reagentien) nachgewiesen.

Beispielsweise werden 10 ccm einer Lösung mit 7 % Gesamtzucker mit 15 ccm 20 %iger Kalilauge versetzt, mit Wasser auf 50 ccm gebracht und weiterhin mit 15 ccm 3 %iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Das Gemisch erhitzt man in einer dünnwandigen gläsernen Abdampfschale oder einer Nickelschale mit Ausguß auf kochendem Wasserbad. Sollte sich nach 5 Minuten Gelbfärbung zeigen, so wird noch tropfenweise Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung hinzugefügt. Nach etwa 10—12 Minuten gibt man unter Umrühren etwas Infusorienerde hinzu. Nach 20 Minuten Gesamtzeit filtriert man ab, versetzt 5 ccm des farblosen Filtrats mit 5 ccm Diphenylaminreagens und bringt den Reagierzylinder mit der Mischung 8—9 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Eintreten einer Blaufärbung zeigt an, daß Rohrzucker vorhanden war.

Nachweis von Rohrzucker in Nahrungsmitteln u. dgl. (S. Rothenfußer)[2]).

1. In Mosten. 6 ccm Bariumhydroxyd werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst, dann unter Umschwenken 25 ccm einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung (aus Perhydrol) hinzugegeben. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag von Bariumperoxydhydrat. Diese Mischung bringt man in eine Nickelschale von etwa 10 cm Durchmesser, setzt 5 ccm Most hinzu, rührt um und gibt die Schale auf das bereits kochende Wasserbad. Man rührt, namentlich anfangs, den Niederschlag öfters auf und setzt nach etwa 5 Minuten, wenn eine leichte Gelbfärbung sich noch bemerkbar machen sollte, noch so

[1]) Rothenfußer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24** (1912) 93.
[2]) Rothenfußer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24** (1912) 558.

viel Wasserstoffperoxyd unter Vermeidung eines größeren Ueberschusses hinzu, daß eine völlige Entfärbung eintritt. Nach 20 Minuten, während welcher Zeit man des öfteren umgerührt hat, bringt man die Flüssigkeit auf ein kleines Filter. 5 ccm des Filtrats, mit 5 ccm Diphenylaminreagens gemischt, werden ins kochende Wasserbad gestellt und nach 7—8 Minuten gegen das Licht betrachtet. Blaufärbung noch bei 0,1—0,2 % Rohrzucker.

Bei eventueller Gegenwart von Dextrin versetzt man 10 ccm Most mit 50 ccm Aceton, schüttelt eine Minute tüchtig, setzt eine Messerspitze Infusorienerde zu, schüttelt wieder und filtriert. Das klare Filtrat wird nach Zusatz von 10 ccm Wasser auf dem Wasserbad bis zur Entfernung des Acetons erhitzt, dann wie oben weiterbehandelt.

2. Trockene Weine. 5 g Bariumhydroxyd werden in 50 ccm Wasser heiß gelöst, 10 ccm 3 %iges Wasserstoffperoxyd und nach Mischung 10 ccm des zu behandelnden Weines hinzugegeben, aufs kochende Wasserbad gebracht und nach 20 Minuten wie beim Most verfahren.

3. Milch. 25 ccm Milch werden mit Aceton auf 100 ccm gebracht, geschüttelt und sofort filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Acetongeruchs eingedunstet, dann mit einer Lösung von Bariumhydroxyd (10 g in 20 ccm Wasser) gemischt und mit 30 ccm 3 %iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Weiter wie oben.

4. Honig. 10 g Honig werden mit Wasser auf 100 ccm gebracht. 10 ccm dieser Lösung werden mit 50 ccm Aceton und Infusorienerde, wie oben, geschüttelt und unter Zusatz von 10 ccm Wasser so weit eingedunstet, bis das Aceton entfernt ist. Inzwischen werden 6 g Bariumhydroxyd in 20 ccm Wasser heiß gelöst und mit 25 ccm Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Zu dieser Mischung wird das teilweise eingedunstete Honigfiltrat gegeben. Weiter wie oben.

Ueber den Nachweis (nach demselben Verfahren) in Süßweinen, Bier, Kindermehlen, Backwaren und Farbmalz siehe Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **24** (1912) 558 ff.

Caramel (Saccharan, Zuckercouleur)[1] $C_{12}H_{18}O_9$. Röstungsprodukt des Rohrzuckers. Amorphes, braunes, geschmackloses Pulver. In Wasser zu dunkelbrauner Flüssigkeit löslich; durch Alkali wird

---

[1]) Eine Zuckercouleur wird vielfach aus Stärkezucker dargestellt.

die Färbung dunkler. Durch Hefe nicht vergärbar. Zerfällt durch Säure in der Wärme zu Glykose und Fruktose. Durch Bleiessig nicht fällbar.

Nachweis von Caramel in Weißweinen, Rum, Kognak, Bier u. dgl.

1. Verfahren von C. Amthor[1]). 10 ccm der Flüssigkeit werden, am besten in einem weißen Arzneiglas, mit 30—50 ccm Paraldehyd (je nach der Intensität der Färbung), dann mit so viel absolutem Alkohol (bei Wein 15—20 ccm) versetzt, daß sich die Flüssigkeiten mischen. Bei Gegenwart von Caramel hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefäßes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zur Entfernung des Paraldehyds mit etwas absolutem Alkohol nach. Den Niederschlag löst man in heißem Wasser, filtriert und engt auf 1 ccm ein. Die Lösung gießt man in Fischersche Phenylhydrazinlösung ein, schichtet eine 2 ccm hohe Aetherschicht darüber und schüttelt mehrmals gelinde um. Bei Gegenwart von Caramel entsteht eventuell nach 24 Stunden ein amorpher, schmutzig- oder rotbrauner Niederschlag.

Muß bei schwach caramelhaltiger Flüssigkeit erst auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ konzentriert werden, so muß Erwärmen vermieden werden, da dann bei Gegenwart von Zucker caramelartige Körper entstehen können. Die Einengung muß im Vakuum über Schwefelsäure erfolgen.

2. Verfahren nach J. Neßler (Vorschrift von K. Windisch)[2]). Von einer Eiweißlösung, die man sich dadurch bereitet hat, daß man frisches Eiweiß aus Hühnereiern durch ein Leinwandtuch preßt und mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnt, gießt man 2 ccm in 20 ccm Wein, schüttelt tüchtig durch und filtriert. Ist das Filtrat (unter Berücksichtigung der Verdünnung) noch so dunkel gefärbt oder nur wenig heller als der ursprüngliche Wein, so liegt Verdacht auf Caramel vor.

3. Verfahren von A. Jägerschmid[3]). „100 ccm Wein oder Bier werden mit Eiweißlösung (wie in 2.) in einem hohen Becherglas gehörig durchgemischt und auf direktem Feuer unter stetem Rotieren bis zur vollständigen Eiweißabscheidung erhitzt. Das Filtrat wird auf dem Dampfbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und

[1]) Amthor, Zeitschr. f. anal. Chem. **24** (1885) 30.
[2]) Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **9** (1905) 344.
[3]) Jägerschmid, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909) 269.

ein Teil desselben mit Aether, der andere mit Aceton in einer Porzellanschale emulgiert. Die ätherische Lösung wird nach und nach in eine oder zwei Vertiefungen einer Porzellantüpfelplatte abgegossen. Nach dem Verdunsten des Aethers werden ein bis zwei Tropfen einer frisch bereiteten Resorzin-Salzsäurelösung (1 g Resorzin auf 100 ccm konzentrierte Salzsäure) mittels einer Pipette zugeträufelt. Bei Vorhandensein von Caramel tritt sofort kirschrote Färbung ein, die dauernd anhält.

Der Acetonauszug (nötigenfalls filtriert) gibt, mit gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure in einem Reagenzglase übergossen, bei Gegenwart von Caramel karmoisinrote Färbung."

4. Verfahren von V. Grießmeyer[1]. Bier schüttelt man mit dem doppelten Volum festem Ammonsulfat und dem dreifachen Volum 90—95%igem Weingeist. Bei Vorhandensein von Caramel behält das Bier seine braune Farbe.

5. Verfahren von Lichthardt[2]. Reagens: Lösung von 1 g Tannin in etwa 30 ccm Wasser, dazu 0,75 g konzentrierte Schwefelsäure, Wasser zu 50 g. Die eventuell vom größten Teil des Weingeists befreite Flüssigkeit wird mit dem Reagens gelinde erwärmt, bis der entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und dann 12 Stunden stehen gelassen. Wenn positiv, hell- oder dunkelbrauner Niederschlag.

6. Verfahren von A. Straub[3]. Man verdünnt die Lösung bis auf Weißweinfarbe, erwärmt mit 3 ccm 1%iger Zinnchlorürlösung und 0,5 g Kaliumacetat bis zur Flockenbildung. Bei Anwesenheit von Zuckercouleur ist der Niederschlag gelb oder braun gefärbt.

Maltose (Maltobiose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Im Pflanzenreich verbreitet. Abbauprodukt der Stärke, deshalb im Stärkezucker und Stärkesirup. Feine, weiße, süßschmeckende Nadeln oder Warzen. Das Kristallwasser entweicht bei 100°. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung unter Bräunung ein.

Dreht nach rechts; in der frisch bereiteten Lösung schwächer als später. Drehung abhängig von der Konzentration (p = Gewichtsprozente) und der Temperatur (t). Für wasserfreie Maltose $[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,p - 0{,}095\,t$.

Leicht löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und Methylalkohol; in 20 Teilen siedendem 95%igem Weingeist.

Wird durch verdünnte Säuren leicht zu Glykose hydrolysiert.

Durch Bierhefe leicht vergärbar.

---

[1] Grießmeyer, nach Röttger, Lehrb. d. Nahrungsmittelchemie (Leipzig 1907, bei J. A. Barth), 561.

[2] Lichthardt, Chem. Zentralbl. **1910** II, 1781.

[3] Straub, Pharm. Zentralhalle **52** (1911) 868.

Maltose gehört durch eine freie Aldehydgruppe zu den reduzierenden Zuckern und verhält sich bei den entsprechenden Reaktionen wie Glykose; doch wird durch sie Barfoeds Reagens nicht reduziert.

Durch Alkalien tritt leicht Zerstörung ein. Mit Salpetersäure treten dieselben Produkte wie bei Glykose auf.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{28}N_2O_{10} = C_{12}H_{22}O_{10} . N_2 . H . C_6H_5$. Feine Nadeln. Smp. 130° (unter Zersetzung). Leicht in Weingeist, schwer in Essigäther löslich.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9 = C_{12}H_{20}O_9(N_2H . C_6H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. Smp. 206° (bei raschem Erhitzen). Kaum löslich in kaltem, doch beträchtlich in (75 Teilen) heißem Wasser und in 150 Teilen heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Das Osazon liefert mit Hefemaltase eine reduzierende Flüssigkeit, die Traubenzucker enthält (Neuberg und Saneyoshi)[1].

Reaktion: Bringt man eine Lösung von Maltose in 10%igem Ammoniak in ein Dampfbad oder Wasserbad, das eben zu kochen aufgehört hat (der Ammoniak soll verdampfen, ohne daß die Flüssigkeit zum Kochen kommt), so tritt im Verlauf von 15—20 Minuten eine krapprote Farbe auf, ähnlich der bei der Resorzin-Salzsäurereaktion entstehenden (Wöhlk)[2]. Die Reaktion tritt auch mit Milchzucker ein.

Nachweis der Maltose neben anderen Verbindungen.

Als Vorreaktion kann (bei Abwesenheit von Milchzucker) die Wöhlksche Reaktion (siehe oben) verwendet werden. Sie wird indes durch manche andere Körper verhindert oder verdeckt, geht indes noch z. B. bei Anwesenheit der 5fachen Menge Glykose. Durch ihre reduzierenden Wirkungen und ihre Vergärbarkeit ist die Maltose bei Abwesenheit sich ebenso verhaltender Zucker leicht zu charakterisieren. Weiter kann ihr in Wasser relativ leicht lösliches Osazon zum Nachweis herangezogen werden.

1. Neben Glykose. a) Man stellt die Osazone her und trennt durch warmes Wasser oder verdünntes Aceton. Man kann nach Grimbert[3]) die Zucker mit frisch destilliertem Phenylhydrazin und Essigsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzen. Das (nach dem Erkalten) abfiltrierte Osazon wäscht man mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen mit Benzol. Dann zieht man das Maltosazon entweder

---

[1]) Neuberg u. Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36** (1911) 44.

[2]) Wöhlk, Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 670.

[3]) Grimbert, Compt. rend. soc. biol. **55** 183; nach Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 658.

mit einem Gemisch gleicher Teile Aceton und Wasser aus, oder man erwärmt das Osazon mit wenig Wasser 5 Minuten auf dem Wasserbad und filtriert schnell; das Maltosazon scheidet sich aus dem Filtrat ab. b) Durch geeignete Hefe, z. B. Nr. 538 der Berliner Versuchsbrauerei, kann die Glykose allein vergoren werden.

2. Neben Fruktose wie neben Glykose.

3. Neben Rohrzucker. Durch das Osazon und die Reduktionsreaktionen mit alkalischer Kupferlösung. Als solche wird hier auch die Herzfeldsche Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalzlösung angewendet, die auch beim Kochen unempfindlich gegen Rohrzucker ist.

4. Neben Dextrin. Am besten nach vorheriger Abtrennung der Maltose durch Dialyse.

Isomaltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Ein bei der Hydrolyse der Stärke als Reversionsprodukt und wohl auch bei anderen Prozessen auftretender Körper, über den vielfach abweichende Angaben vorliegen. Amorph, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist; rechtsdrehend. Zersetzt sich bei Erwärmung schon unter 100°. Ist entweder gar nicht oder jedenfalls bedeutend langsamer als die Maltose durch gewöhnliche Bierhefe vergärbar (jedenfalls bei Abwesenheit von Nährsubstanzen).

Phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Aus heißem Wasser oder wasserhaltigem Essigäther umkristallisiert, gelbe Nadeln, deren Smp. zwischen 140 und 160° liegen kann. In heißem Wasser leichter löslich als das Maltosazon, fast unlöslich in Aether, Aceton und absolutem Essigäther.

Das Osazon wird durch Hefemaltase nicht angegriffen, aber von heißer 2%iger Schwefelsäure unter Bildung von Glykose gespalten (Neuberg und Saneyoshi)[1]).

Gallisin oder Glykosin $C_{12}H_{22}O_{11}$. Im technischen Stärkezucker. Vielleicht identisch mit dessen Isomaltose.

Sirup oder lockeres weißes oder gelblichweißes Pulver, das durch Säuren. Hefemaltase und Emulsin zu Glykose hydrolysiert wird. Durch Bierpreßhefe nur langsam vergärbar.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Rotbraun. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Smp. 97—100°. In weingeistiger Lösung schwach rechtsdrehend.

p-Nitrophenylosazon $C_{24}H_{30}O_{13}N_6$. Mit der Lösung des Hydrazins in Eisessig als zinnoberrotes amorphes Pulver. Smp. 240°. Wird mit Natronlauge blau.

Trehalose (Mykose) $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Im Mutterkorn und vielen Pilzen, in der Trehalamanna.

---

[1]) Neuberg u. Saneyoshi, l. c. siehe S. 218 Anm. 1.

Farblose, glasglänzende, rhombische Prismen, die wasserhaltig bei 103° schmelzen, nach dem Entfernen des Kristallwassers (das erst gegen 130° erfolgt) bei 203°. $[\alpha]_{D20} = +197°$ (für das Anhydrid). Geschmack süß.

Löslich in 1,7 Teilen Wasser, in 100 Teilen siedendem Weingeist, kaum in kaltem, nicht in Aether. Säuren hydrolysieren bei längerer Einwirkung (6stündiges Kochen mit 5%iger Schwefelsäure) zu Glykose.

Vergärt nur durch Hefen, welche sie durch Trehalaglykase zunächst hydrolysieren können. Reduziert alkalische Kupferlösung nicht und liefert kein Osazon.

Wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt.

Besondere Reaktionen zum Nachweis der Trehalose sind nicht bekannt, man muß sie isolieren. Bringt man dann einen Tropfen des Sirups auf eine reine Glasplatte, die man vorher mit einem Kristall reiner Trehalose gerieben hatte, so tritt an den Reibungslinien Kristallisation ein (Bourquelot)[1].

Gentiobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Aus Gentianose (siehe S. 225). Kristalle. Smp. 190—195°. Aus Methylalkohol mit 2 Mol. CH_3OH. Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. Anfangsdrehung $[\alpha]_{20}^{D} = +9{,}61$ (c = ca. 3%ig). Reduziert Fehlingsche Lösung. Hydrolyse (mit Schwefelsäure oder Emulsin) führt zu 2 Mol. Glykose. Wird durch Invertin und Oberhefe nicht angegriffen. Osazonbildung positiv. Smp. des Osazons 142°[2].

Oktacetylgentiobiose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$. Nahezu farblose, seidenglänzende Nadeln. Smp. 195° (Sinterung bei 192°). Schwer löslich in kaltem Weingeist und Aether, leicht in Chloroform, Aceton und heißem Weingeist.

Milchzucker (Laktose, Laktobiose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. In der Milch der Säugetiere; selten im Harn bei Milchstauung von Wöchnerinnen.

Rhombische Kristalle von mäßig süßem Geschmack, die ihr Kristallwasser durch Erhitzen auf 145—150° unter Zersetzung verlieren. Smp. 203,5° (bei raschem Erhitzen). Dreht nach rechts mit Mutarotation $[\alpha]_D$ anfangs über $+80°$; Enddrehung für das Hydrat bis c = 36 : $+52{,}5°$; für das wasserfreie Produkt $+55{,}3°$.

Löslich in 5,87 Teilen Wasser von 10° und in 2,5 Teilen siedendem Wasser, kaum in Methylalkohol, nicht in Weingeist und Aether.

Reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung u. dgl., nicht Barfoeds Reagens.

---

[1]) Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. [5] **24** (1891) 524.

[2]) G. Zémplen, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85** (1913) 399, beschreibt ein Gentiobiosazon, das bei 160—170° unter Zersetzung schmilzt.

Gärt nicht mit Reinkulturen von Bierhefe, wohl aber durch andere Mikroorganismen, wie sie im Kefir u. dgl. vorkommen.

Milchsäuregärung durch Bacillus acidi lactici u. a. Durch Joghurtferment wird Milchzucker (im Gegensatz zu Rohrzucker) völlig zu Milchsäure vergoren [1]).

Durch Säuren tritt Hydrolyse des Milchzuckers in d-Glykose und d-Galaktose ein; sein chemisches Verhalten ist durch die daraus hervorgehende Zusammensetzung bestimmt, so bei der Oxydation mit Salpetersäure, die zu d-Zuckersäure und Schleimsäure führt.

Mit Bromwasser entsteht Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$, die durch Hydrolyse d-Glukonsäure und Galaktose ergibt.

Mit Alkalien treten leicht Umlagerungen und Zersetzungen ein. Konzentrierte Schwefelsäure schwärzt bei gelindem Erwärmen nicht.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{28}N_2O_{10} = C_{12}H_{22}O_{10} . N_2 . H . C_6H_5$. Nicht kristallinisch.

α-Benzylphenylhydrazon

$$C_{25}H_{34}N_2O_{10} = C_{12}H_{22}O_{10}N_2C_7H_7 . C_6H_5.$$

Hellgelbe Nadeln. Smp. 128°. Linksdrehend in methylalkoholischer Lösung.

β-Naphthylhydrazon $C_{22}H_{30}N_2O_{10} = C_{12}H_{22}O_{10}N_2 . H . C_{10}H_7$. Bräunliche Nadeln. Smp. 203°. In Eisessiglösung rechtsdrehend, in Methylalkohol inaktiv.

Phenylosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9 = C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$. Kugelige, gelbe Aggregate. Smp. 200°. Löslich in 80—90 Teilen siedendem Wasser, gut in heißem Weingeist, besser in heißem Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Die Eisessiglösung dreht nach links. Wird weder durch Emulsin noch durch Kefirlaktase gespalten, aber durch heiße 2%ige Schwefelsäure unter Bildung von Galaktose (Neuberg und Saneyoshi).

p-Nitrophenylosazon

$$C_{24}H_{30}N_6O_{13} = C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_4 . NO_2)_2.$$

Smp. 258°. In verdünnter Natronlauge mit blauer Farbe löslich.

Farbenreaktionen: 1. Erwärmen mit Ammoniak ruft krapprote Färbung hervor, wie bei Maltose (Wöhlk). Ausführung siehe bei dieser S. 218. 2. Erhitzt man einige Milligramm Milchzucker mit 1 Tropfen Diphenylhydrazin und 2—3 Tropfen Eisessig zum

[1]) Bringt man z. B. 0,4 g eines Gemisches von Rohrzucker und Milchzucker mit 10 ccm wäßrigem Malzkeimauszug zusammen, dem 1% Pepton und etwas Calciumcarbonat zugesetzt ist, so wird nach Zusatz von Joghurtferment nur der Milchzucker vergoren.

Sieden, dann wird die violettrötliche Flüssigkeit zuerst gelb, dann braunrot, mit zunehmender Viskosität zuletzt bei vorsichtiger Erwärmung dunkel- bis schwärzlichgrün, was am besten nach Zusatz einiger Kubikzentimeter von 70%igem Weingeist zu beobachten ist (de Graaff)[1]. 3. Die für Galaktose (siehe S. 201) angeführte Reaktion mit Naphthoresorzin-Salzsäure tritt auch mit Milchzucker ein.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Da Milchzucker leicht aus Wasser kristallisiert, so wird man ihn am besten als solchen zu isolieren versuchen, wonach seine Identifizierung leicht möglich ist. Ist die Isolierung nicht möglich, wie wohl meist z. B. in der Harnanalyse, so ist die Darstellung des Phenylosazons das beste; letzteres immer in den Fällen, wo Milchzucker neben nicht reduzierenden Kohlenhydraten nachgewiesen werden soll. Zum Nachweis neben Glykose stellt man die Osazone dar und trennt durch heißes Wasser; das dann in der Kälte auskristallisierende Milchzuckerosazon kann aus 50%igem Aceton umkristallisiert werden.

Die Wöhlksche Reaktion tritt auch bei Anwesenheit von nicht zu großen Mengen anderer Kohlenhydrate ein, kann aber durch andere Körper (z. B. manche Salze) verhindert werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Maltose, die dieselbe Reaktion gibt, ist diese durch Auskochen mit Weingeist, in dem sie beträchtlich leichter löslich ist als Milchzucker, zu entfernen.

Kommen keine anderen galaktosehaltigen Zucker in Betracht, so kann auch die Oxydation zu Schleimsäure (siehe S. 199/200) herangezogen werden.

C. Trisaccharide.

Raffinose (Melitriose, Gossypose) $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. In Rübenzucker, Eukalyptusmanna, Baumwollsamen u. a.

Dünne, nicht süßschmeckende Prismen oder Nadeln, die oft zu größeren Aggregaten, z. B. Warzen, zusammentreten. $[\alpha]_D$ = ca. $+ 105^0$.

Löslich: In 6 Teilen Wasser von 16°, in heißem Wasser leichter als Rohrzucker; kaum in 90%igem Weingeist, beträchtlich in heißem, verdünntem Weingeist, desgleichen in siedendem Methylalkohol. Unlöslich in Aether.

Wird Raffinose eine Zeitlang auf 80° erwärmt, so gibt sie bei

[1]) De Graaff, Pharm. Weekbl. **42** (1905), Nr. 34.

weiterem Erwärmen auf 100—105° alles Kristallwasser ab, ohne vorher zu schmelzen.

Reduziert alkalische Kupferlösung u. dgl. nicht.

Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren kann in zwei Einzelreaktionen durchgeführt werden.

I. $\underset{\text{Raffinose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{d-Fruktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Melibiose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$

II. $\underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{d-Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{d-Galaktose.}}{C_6H_{12}O_6}$

Das Verhalten gegen Hefen hängt von deren Art ab. Unterhefen vergären vollständig, Oberhefen greifen im allgemeinen wesentlich nur die Fruktosekomponente an.

Invertin wirkt nach Spaltungsgleichung I, wodurch ein Rückgang der Drehung erfolgt; läßt man dann Emulsin einwirken, so tritt Spaltung II ein, womit ein nochmaliger Rückgang der Rechtsdrehung verbunden ist (Bourquelot und Bridel)[1]).

Mit Emulsin wird aus Raffinose Galaktose abgespalten (unter gleichzeitiger Entstehung von Rohrzucker) (C. Neuberg)[2]).

Raffinose-Barium $C_{18}H_{32}O_{16} . 2BaO$. Man versetzt eine warme wäßrige Lösung von 1 Mol. Raffinose und 2 Mol. Bariumhydroxyd mit so viel absolutem Methylalkohol, daß der Gesamtgehalt der Flüssigkeit davon 75% beträgt, läßt erkalten und längere Zeit stehen. Weißer, körnigkristallinischer Niederschlag.

Raffinose-Calcium $C_{18}H_{32}O_{16} . 3CaO + 3H_2O$. Scheidet sich als feines weißes Pulver ab, wenn man eine mit Calciumhydroxyd gesättigte Lösung von Raffinose erhitzt. Wird bei 100° wasserfrei.

Raffinose-Strontium $C_{18}H_{32}O_{16} . 2SrO + H_2O$. Aus der Lösung der Komponenten bei mehrstündigem Erhitzen im Salzwasser bad als weißes Pulver, das man auch durch Zusatz geeigneter Mengen Weingeist zur Lösung gewinnen kann. Verliert das Wasser bei 80°; wird bei 100° schwach gelblich.

Raffinose-Blei $C_{18}H_{32}O_{16} . 3PbO$. Aus wäßriger Raffinoselösung mit ammoniakalischem Bleiessig. Unlöslich in Wasser und Weingeist. Eine Bleiverbindung entsteht auch, wenn man 5 ccm 10%ige Raffinoselösung mit 5—10 ccm Bleiessig und 24—25 ccm 95%igem Weingeist versetzt.

Von Farbenreaktionen treten die der Fruktose leicht ein; die

---

[1]) Bourquelot u. Bridel, Journ. Pharm. Chim. [6] **30** (1909) 162.

[2]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **3** (1907) 519; Neuberg u. Marc, ebenda 535.

Galaktosekomponente läßt sich durch die Schleimsäurereaktion (siehe S. 199/200) nachweisen.

Nachweis der Raffinose neben anderen Verbindungen.

1. Soll Raffinose neben Rohrzucker nachgewiesen werden (der praktisch wichtigste Fall), so stehen dafür mehrere Verfahren zur Verfügung.

a) Behandlung mit Emulsin[1]) (Neuberg) siehe oben. Man digeriert die wäßrige Lösung mit einer Messerspitze Emulsin unter Zusatz von einem Tropfen Toluol 24 Stunden bei 38°. Da Galaktose abgespalten wird, so reduziert die Flüssigkeit dann Fehlingsche Lösung, noch stärker nach 36—48 Stunden. Empfindlichkeit: 1 mg Raffinose neben 0,1 g Rohrzucker.

b) Behandlung mit Invertin und dann mit Emulsin unter Beobachtung der eintretenden Veränderungen der optischen Drehung (nach Bourquelot und Bridel) siehe oben.

c) Nachweis der Galaktosekomponente entweder durch Oxydation zu Schleimsäure (siehe S. 199/200) oder nach R. Ofner[2]): Man zieht die Raffinose aus, indem man 50 g Zucker mit 150 ccm starkem Methylalkohol 15 Minuten kräftig schüttelt. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene Sirup wird zur Hydrolyse mit 50 ccm 3%iger Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, nach der Behandlung mit Bariumcarbonat und Tierkohle abermals filtriert und nach Eindampfen auf die Hälfte und Zusatz des doppelten Volums 95%igen Alkohols und 1 ccm as-Methylphenylhydrazin ½ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die durch Kohle entfärbte heiß filtrierte Lösung scheidet nach dem Erkalten das Hydrazon (siehe S. 200) ab.

d) Durch die hohe spezifische Drehung.

2. Soll Raffinose allgemein neben beliebigen Körpern, z. B. in pflanzlichen Auszügen, nachgewiesen werden, so wird völlige Sicherheit nur erreicht, wenn sie in reinem Zustand isoliert werden kann. Man kann hierzu nach Schulze und Frankfurt[3]) unter anderem

---

[1]) Ein geeignetes Präparat erhält man, wenn man 10 g käufliches Emulsin mit 100—200 ccm Wasser und einigen Tropfen Toluol auf der Maschine schüttelt, nach 24—36stündigem Stehen filtriert und das Filtrat mit der 4fachen Menge von absolutem Alkohol versetzt. Der nach einer halben Stunde abfiltrierte Niederschlag wird mit Alkohol und Aether gewaschen.

[2]) R. Ofner, Zeitschr. d. Ver. d. deutschen Zuckerind. **31** (1907) 326; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 995.

[3]) Schulze u. Frankfurt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **27** (1894) 64.

folgendermaßen verfahren: Man kocht die Extrakte mit überschüssigem Strontiumhydroxyd; den ausgefallenen, mit heiß gesättigter Lösung von Strontiumhydroxyd ausgewaschenen Niederschlag zerlegt man mit Kohlensäure und dampft ein. Den Sirup kocht man mit Alkohol aus, löst den Rückstand in wenig Wasser, fällt mit Alkohol und wiederholt dies öfters: oder aber man stellt daraus die Blei- oder die Bariumverbindungen dar (siehe oben), die man in bekannter Weise zersetzt. Zuletzt wird wiederholt aus Wasser und Weingeist umkristallisiert.

Melecitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. In Pinus- und Alhagimanna, sowie im Honigtau der Linde. Kleine, glänzende, schwach süßschmeckende Nadeln, aus heißer konzentrierter wäßriger und weingeistiger Lösung wasserfrei als Kristallpulver oder durchsichtige Blättchen. Smp. 148—150°.

$[\alpha]_D = + 83^0 + 0{,}0714\ p^0$ (für das Anhydrid). Das Anhydrid löst sich in 2,73 Teilen Wasser von 17,5° und 0,32 Teilen siedendem, schwer in Weingeist, auch in heißem.

Die Melecitose liefert bei völliger Hydrolyse 3 Mol. Glykose, bei unvollständiger 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Turanose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vergärt nicht mit Hefe; reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Gentianose $C_{18}H_{32}O_{16}$. In Enzianwurzeln. Weiße, schwach süß schmeckende Plättchen. Smp. 209—210°. $[\alpha]_D$: Sofort nach der Auflösung + 31,25 bis + 33,4°; nach dem Aufkochen + 65,7°.

Leicht löslich in kaltem Wasser, nicht in kaltem, wenig in heißem Weingeist löslich.

Wird nicht durch Emulsin zerlegt, zerfällt durch Hefeinvertin in d-Fruktose und Gentiobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$, letztere (siehe S. 220) durch Emulsin in 2 Mol. Glykose.

Hydrolyse mit 3%iger Schwefelsäure liefert 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Fruktose.

Reduziert nicht alkalische Kupferlösung.

Kann durch Hefe nur in Gegenwart von Emulsin völlig vergoren werden.

Laktosin $C_{18}H_{32}O_{16}$ (oder $C_{36}H_{64}O_{32}$). In Caryophyllaceenwurzeln und Quillajarinde. Glänzende Kristalle, die durch Erwärmen bei 110° amorph werden.

$[\alpha]_D^{16} = + 211{,}7^0$. Leicht in Wasser und 50%igem Weingeist und in 350 Teilen 80%igem löslich.

Reduziert alkalische Kupferlösung bei kurzem Kochen nicht; gibt mit Salpetersäure Schleimsäure. Wird in weingeistiger Lösung durch Bleiessig, in wäßriger durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt.

Manna-Trisaccharid $C_{18}H_{32}O_{16}$. In Manna. Körnige, schwach süßschmeckende, sehr hygroskopische Kristalle (aus Weingeist). Smp. 150°, nach vorherigem Erweichen bei 140°.

$[\alpha]_D = + 167^0$. Leicht in Wasser und siedendem Methylalkohol löslich, schwerer in Weingeist.

Reduziert alkalische Kupferlösung.

Zerfällt durch Hydrolyse in 1 Mol. d-Glykose und 2 Mol. d-Galaktose.

Phenylosazon $C_{30}H_{42}O_{14}N_4$. Mikroskopische, zu Kugeln aggregierte Nadeln. Smp. 122°. Ziemlich in Wasser löslich.

D. Tetrasaccharide.

Stachyose $C_{24}H_{42}O_{21} + 4\,H_2O$. In den Knollen von *Stachys tuberifera*, der Manna und in Leguminosensamen. Tafeln oder fast würfelförmige, süßschmeckende Kristalle, die das Kristallwasser beim Erwärmen über 100° verlieren, unter teilweiser Zersetzung von 110° ab. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D$ für die 10%ige Lösung der wasserfreien Stachyose: + 148°.

Löslich in 0,75 Teilen Wasser von 13° und 55 Teilen verdünntem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol.

Reduziert nicht alkalische Kupferlösung.

Die Gärung mit Hefe ist unvollständig und erstreckt sich hauptsächlich auf den zuerst abgespaltenen d-Fruktoseanteil.

Völlige Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren liefert je 1 Mol. d-Fruktose und d-Glykose und 2 Mol. Galaktose.

Essigsäure spaltet in 1 Mol. d-Fruktose und 1 Mol. Manna-Trisaccharid.

Strontianverbindung $C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 6\,SrO$. Fällt als ein in der Hitze unlöslicher Niederschlag aus, wenn man eine 20%ige heiße Stachyoselösung mit einer siedenden gesättigten Strontianlösung versetzt (Tanret).

Verbascose. In der Wurzel von Verbascum Thapsus L. Kleine, schwach süße Kugeln aus feinen Nadeln. Smp. 219° (korr.) unter Zersetzung. Verliert Wasser beim Erhitzen auf 100°. $[\alpha]_D = + 169{,}9°$ (in 0,6%iger Lösung).

Löslich in Wasser und 80%igem heißem Methylalkohol, kaum löslich in Weingeist und reinem Methylalkohol.

Reduziert nicht alkalische Kupferlösung.

Invertin macht Fruktose frei; Hydrolyse mit Mineralsäuren liefert Fruktose, Glykose und Galaktose.

Lupeose $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_3$. In Lupinensamen. Aus mikroskopischen Kügelchen bestehendes weißes, hygroskopisches Pulver. Rechtsdrehend. $[\alpha]_{D22}$ der bei 100° getrockneten Lupeose = + 138° (c = 5).

Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

E. Polysaccharide.

Stärke $(C_6H_{10}O_5)x$. Sphärokristallinische Körner verschiedenster Form und Größe. Unlöslich in kaltem Wasser, verkleistert mit heißem; unlöslich in Weingeist u. dgl.

Lösliche Stärke dreht stark nach rechts; $[\alpha]_D$ in 10%iger Lösung = + 195,3°. Die Lösung gibt Niederschläge mit Kalk- und Barytwasser, Gerbsäure und Bleiessig und reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Durch Weingeist wird die Stärke aus der Lösung niedergeschlagen.

Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren führt über Maltose zu Glykose, außerdem können Reversionsprodukte auftreten (siehe Gallisin). Malzdiastase liefert neben dextrinartigen Körpern Maltose.

Wird, wenn sie in festem, nicht oder nicht sehr verändertem Zustand vorhanden ist, am einfachsten durch das Mikroskop nachgewiesen unter Zuhilfenahme der mit Jod eintretenden Blaufärbung[1]). Letztere tritt auch dann noch ein, wenn die Stärke durch Kochen mit Wasser oder eine andere Methode (Ozonstärke) in lösliche Stärke übergeführt worden ist.

Die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet beim Erwärmen, kehrt aber beim Erkalten wieder, wenn nur kurze Zeit erwärmt war. Starke Säuren verhindern die Entstehung der Blaufärbung.

Dextrin $(C_6H_{10}O_5)x$[2]). Besitzt je nach der Gewinnungsweise etwas verschiedene Eigenschaften und ist wohl stets ein Gemenge mehrerer Körper, von denen der eine oder andere alkalische Kupferlösung reduziert.

Von den verschiedenen Modifikationen werden, ohne daß besondere Sicherheit besteht, unter anderem unterschieden:

1. Amylodextrin. $[\alpha]_D$ = ca. + 195°. Mit Jod violett bis purpurrot. Reduziert schwach Fehlingsche Lösung. Nicht in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 50—60° löslich.

2. Erythrodextrin. $[\alpha]_D$ = + 196°. Mit Jod rotbraun. Reduziert schwach Fehlingsche Lösung.

3. Achroodextrin. $[\alpha]_D$ = + 196°. Jod negativ. Reduziert stärker als das vorhergehende. Schmeckt schwach süß.

(4. Maltodextrin. $[\alpha]_D$ = + 180°. Jod negativ. Schwach süß. Reduziert kräftig. Reichlich in 80%igem heißem Weingeist löslich.)

Das käufliche (durch Rösten gewonnene) Dextrin ist ein gelbbraunes, das durch Einwirkung von Säure hergestellte ein helleres Pulver.

Leicht zu stark klebender Flüssigkeit in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist und Aether. Dreht stark nach rechts (siehe oben).

---

[1]) Außer Stärke färben sich von organischen Körpern noch folgende mit Jod blau: Amyloid, Saponarin, Cholsäure und Narcein.

F. W. Küster (Ann. Chem. **283** [1894] 369) faßt die Jodstärke als eine Lösung von Jod in Stärke auf; es läßt sich zeigen, daß Stärke mit einer reinen wäßrigen Jodlösung sich nicht blau färbt, sondern nur, wenn gleichzeitig Jodionen (F. Mylius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **20** [1887] 688) zugegen sind.

[2]) W. Biltz u. W. Truthe (Ber. d. deutschen chem. Ges. **46** [1913] 1377) haben folgende Molekulargewichte für Dextrine ermittelt: Amylodextrin (a) 22200, Amylodextrin (b) 20500, Erythrodextrin IIa 3000, Achroodextrin I 1800, Handelsdextrin (a) 5000, Handelsdextrin (b) 6000.

Reduziert alkalische Kupferlösung, Barfoeds Lösung nicht.

Fällbar durch Kalk- und Barytwasser und ammoniakalischen Bleiessig, jedoch nicht durch Gerbsäure, Borax, Bleiacetat und Bleiessig (Unterschied von arabischem Gummi).

Völlige Hydrolyse mit Säuren liefert Glykose.

Die Einwirkung von Hefe ist je nach der angewandten Art verschieden (siehe auch S. 174). Dextrin ist durch gewöhnliche Bierhefe praktisch nicht vergärbar.

Nachweis von Dextrin neben anderen Verbindungen.

Dextrin läßt sich, wenn keine anderen wasserlöslichen Polysaccharide zugegen sind, nachweisen a) durch die Jodreaktion (ausgenommen Achroodextrin und Maltodextrin); b) durch die Fällungen mit Kalk- und Barytwasser; c) durch die hohe Rechtsdrehung, die auch erhalten bleibt, wenn man Hefe einwirken läßt (Nachweis neben Traubenzucker, Rohrzucker u. dgl.).

In manchen Fällen fällt man besser vorher das Dextrin, indem man die konzentrierte wäßrige Lösung mit dem vierfachen Volumen von absolutem Alkohol versetzt.

Nachweis von Stärkedextrin neben Honigdextrin (in Honig).

a) Nach Fiehe[1]): Die Lösung (1 + 2) wird auf dem Wasserbad mit Gerbsäurelösung (zur Ausfällung der Eiweißstoffe) versetzt. Nach 12stündigem Stehen (in der Kälte) filtriert man ab und mischt 2 ccm Filtrat mit 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 20 ccm 94%igem Weingeist. Bei Gegenwart von Stärkedextrin (aus Stärkesirup) entsteht milchige Trübung.

b) Nach Beckmann[2]): 5 ccm 20%ige Moniglösung versetzt man mit 3 ccm 2%iger Aetzbarytlösung und dann sofort auf einmal mit 17 ccm Methylalkohol. Starke flockige Trübung weist auf Stärkedextrine hin.

Nachweis von Dextrin neben Rohrzucker.

Man invertiert den Rohrzucker, indem man nach Zusatz von 5 ccm 5%iger Salzsäure pro 100 ccm Flüssigkeit 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem man dann rasch die reduzierenden

---

[1]) Fiehe, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) 31; Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt 32 (1909) 218.

[2]) Beckmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 263; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 1065.

Zucker bestimmt hat, zerstört man sie nach Lemeland (siehe S. 213) und prüft die restierende Flüssigkeit im Polarisationsapparat. Eine Drehung rührt von Dextrin her, dessen größter Teil durch das Lemelandsche Verfahren nicht angegriffen wird (Vollant)[1].

Trennung von Dextrin und Maltose oder Glykose.

Man versetzt die konzentrierte Lösung mit so viel Weingeist, daß sie 80—90% davon enthält. Der Niederschlag, der das Dextrin enthält, wird noch so oft derselben Behandlung unterworfen, bis eine Probe davon bei der Reaktion mit Phenylhydrazin keine Abscheidung von Osazon (siehe S. 174) gibt.

Lichenin $(C_6H_{10}O_5)x$. Im isländischen Moos und anderen Flechten.

Gummiartige Masse, in kaltem Wasser gallertartig, in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten gelatiniert die Lösung wieder. Optisch inaktiv. Jod färbt gelb oder braun. Die Hydrolyse soll ausschließlich Glykose ergeben.

Inulin $6(C_6H_{10}O_5)+H_2O$? Besonders in unterirdischen Organen von Kompositen.

Weißes, stärkeähnliches Pulver, bei geeigneter Darstellung Sphärokristalle; wenn aus wäßriger Lösung durch Weingeist gefällt, eine schwach durchscheinende Masse mit Wabenkonstruktur. Das im lufttrockenen Präparat noch enthaltene Wasser (10—11%) entweicht beim Erhitzen auf 154°; ca. 10° höher tritt Schmelzen ein.

Linksdrehend. $[\alpha]_D$ für lufttrockene Präparate ca. — 35°, für wasserfreie ca. — 40°.

Schwer löslich in kaltem Wasser (ca. 1 : 5000), leicht in heißem (ohne Kleisterbildung), scheidet sich dann aber nur schwierig wieder aus. Unlöslich in absolutem Alkohol, auch in schwächerem wenig löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Jod gelb.

Reduziert alkalische Kupferlösung nicht.

Hydrolyse mit verdünnten Säuren führt zu Fruktose.

Untergärige Hefe vergärt kaum, obergärige leicht.

Inulin wird aus wäßriger Lösung durch die Hydroxyde der Erdalkalien ausgefällt, ebenso mit ammoniakalischem Bleiessig.

Glykogen $(C_6H_{10}O_5)x$. Besonders in Leber und Muskeln der Säugetiere, auch in Hefe und Orchideen.

---

[1]) Vollant, Zeitschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. **1912**, 1196.

Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in Wasser kolloidal und mit schwacher Opaleszenz löst; wenn absolut salzfrei, in Weingeist nicht unlöslich und aus salzfreier Lösung auch durch das doppelte Volumen Weingeist noch nicht fällbar, leicht jedoch bei der (praktisch immer vorhandenen) Anwesenheit schon geringer Mengen von Salzen. $[\alpha]_D$ = ca. + 190°.

Unlöslich in Aether und weingeistiger Kalilauge, löslich in wäßriger. Wird durch starke Kalilauge auch bei längerer Einwirkung kaum verändert.

Glykogen wird mit Jod gewöhnlich weinrot, doch kann die Färbung je nach der Beschaffenheit des Glykogens und den Nebenumständen von kastanienbraun bis violett schwanken.

Reduziert alkalische Kupferlösung nicht.

Vergärt mit Hefe nicht, aber mit Hefepreßsaft. Diastase führt in Traubenzucker über, ebenso verdünnte Säuren.

Glykogen ist aus wäßriger Lösung durch eine große Anzahl von Körpern fällbar, so durch Essigsäure, Gerbsäure, Barium- und Calciumhydroxyd, Bleiessig, Ammonium- und Magnesiumsulfat.

Trennung des Glykogens von Stärke.

Eine Lösung von 0,3—0,4 g des Gemenges in 30 ccm Wasser wird mit 11 g fein gepulvertem Ammonsulfat versetzt. Das Glykogen bleibt gelöst, die Stärke scheidet sich aus und wird auf dem Filter erst mit einer Lösung von Ammonsulfat (11 g in 30 ccm Wasser) und dann mit 50%igem Weingeist gewaschen (Polenske)[1].

Agar-Agar (Gelose). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem; die Lösung (nach 1 : 500) erstarrt beim Erkalten. Eine mit Borax oder wenig Alkali versetzte Agarlösung wird beim Erhitzen fadenziehend. Wird aus der wäßrigen Lösung durch Weingeist niedergeschlagen. Die wäßrige Lösung gibt Niederschläge unter anderem mit Bleiessig, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure, Metaphosphorsäure.

Die gelbe Farbe der mit Jod versetzten Lösung geht beim Erkalten in Purpurrot über. Pentosenreaktionen (siehe S. 180) positiv.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht unter anderem Schleimsäure (siehe S. 199).

---

[1]) Polenske, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt **24** (1906) 576; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **13** (1907) 355.

Nachweis von Agar-Agar.

Allgemein wird man versuchen, Agar mit Weingeist zur Fällung zu bringen und mit dem Niederschlag die obigen Reaktionen vorzunehmen, die aber alle nicht streng für Agar beweisend sind. Wichtig ist der Nachweis der in Agar vorkommenden Diatomeen, die aber in gut gereinigtem Agar auch nur in geringer Zahl vorhanden sein können. Man äschert dann entweder das Agar oder den erhaltenen Niederschlag ein, behandelt die Asche mit Salzsäure, läßt sedimentieren und bringt das Sediment unter das Mikroskop oder man mikroskopiert direkt, nachdem man das Gelee mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dünnflüssig gemacht hat, nach dem Sedimentieren (Tschirch)[1].

Nachweis von Agar in Marmeladen (F. Härtel und J. Sölling)[2].

„30 g Marmelade werden mit 270 g heißem Wasser übergossen, nach gutem Umrühren wird zum Kochen erhitzt, 2—3 Minuten im Kochen erhalten und sofort kochend heiß durch ein dichtes Filter (Filtrierpapier Nr. 331 von M. Dreverhoff in Dresden) filtriert. Das Filtrat zeigt nach dem Erkalten bei Gegenwart von Agar nach spätestens 24 Stunden einen feinflockigen Niederschlag; dieser wird abfiltriert und kann sofort durch Befühlen als Agargallerte erkannt werden. Man kann den Niederschlag trocknen und erhält ein Agarhäutchen. Bei Gegenwart von viel Agar kann man auch den Niederschlag mit etwas kaltem Wasser auswaschen, dann mit wenig Wasser in ein Reagenzglas bringen und im kochenden Wasserbad erhitzen. Nach dem Erkalten erhält man eine Agargallerte." — Empfindlichkeit 0,1%.

Trennung von Agar und Gelatine siehe S. 912.

Arabischer Gummi. Ein Gemenge verschiedener Körper, von denen ein Teil aus Verbindungen der Arabinsäure[3]) mit Kalium, Calcium und Magnesium besteht. Verschieden aussehende Stückchen einer amorphen Masse, die, wenn nicht vorher getrocknet, leicht in Wasser löslich ist und aus der wäßrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden kann.

---

[1]) Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie II (1912) 310.

[2]) Härtel u. Sölling, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 21 (1911) 168.

[3]) Die Arabinsäure des Gummi soll identisch mit der sog. Metapektinsäure sein, die aus Rüben durch Alkalien entsteht.

Die wäßrige Lösung dreht in der Regel nach links.

Reduziert alkalische Kupferlösung nicht.

Die wäßrige Lösung gibt einen Niederschlag mit Bleiessig, nicht mit Bleiacetat und gelatiniert mit Eisenchlorid oder Borax. Mit Jod tritt Gelbfärbung ein.

Hydrolyse mit verdünnten Säuren führt unter anderem zu Monosacchariden, unter denen Galaktose und Arabinose vertreten sind. Gummi gibt deshalb die Pentosenreaktionen (siehe S. 180) und mit Salpetersäure Schleimsäure.

Hefegummi. Wird je nach der Darstellungsweise mit verschiedenen Eigenschaften beschrieben. Charakteristisch ist, daß die wäßrige Lösung des Hefegummis durch alkalische Kupferlösung gefällt wird. Unter den Produkten der Hydrolyse befindet sich Mannose.

Prüfung auf Hefegummi nach K. Micko[1]).

Man bereitet einen wäßrigen Auszug aus dem zu prüfenden Objekte, setzt Ammoniak hinzu und wartet ab, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Das Filtrat wird bei Zimmertemperatur mit einem Ueberschuß des Reagens (100 ccm 13%ige Kupfersulfatlösung, 150 ccm konzentriertes Ammoniak, 300 ccm 14%ige Natronlauge) kräftig geschüttelt. Bei Anwesenheit von Hefegummi grauweißer, flockiger Niederschlag.

Pektinkörper. Amorphe Substanzen, die teils in Wasser löslich sind, teils nur darin aufquellen und meist den Charakter schwacher Säuren besitzen. Unlöslich in Weingeist. Löslich in heißer konzentrierter Rohrzuckerlösung. Einigermaßen konzentrierte, heiß bereitete Lösungen gelatinieren beim Erkalten.

Bei der Hydrolyse geben sie meist Arabinose oder Galaktose.

Aus wäßriger Lösung werden die Pektine auch durch Kalk- und Barytwasser gefällt.

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)x$. Weiße, in natürlichem Zustand organisierte Masse. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich, aber wahrscheinlich nicht unverändert, in Kupferoxydammoniak (Lösung von frisch gefälltem Kupferhydroxyd in Ammoniak = Schweizers Reagens). Wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Säuren oder Salzlösung wieder abgeschieden.

---

[1]) K. Micko, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 328.

Unlöslich in Nickeloxydulammoniak (Unterschied von Seide).

Färbt sich mit Chlorzinkjod blau.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Cellulose bei kurzer Einwirkung in Amyloid, das sich (nach Auswaschen der Schwefelsäure) mit Jod blau färbt, bei weiterer Einwirkung findet Lösung statt; erhitzt man diese nach Zusatz von Wasser, so entsteht unter anderem Glykose.

Starke Salzsäure löst Cellulose allmählich (unter ähnlichen chemischen Veränderungen wie Schwefelsäure) auf.

Unreine (ligninhaltige) Cellulose gibt die Chlorzinkjodreaktion erst nach vorheriger Behandlung mit Kalilauge oder Schulzeschem Reagens (0,8 g Kaliumchlorat in 12 Teilen Salpetersäure, spez. Gew. 1,10). Sie gibt außerdem die Farbenreaktionen des sog. Lignins: Gelbfärbung mit Anilinsulfat-Salzsäure, Rotfärbung mit Phlorogluzin-Salzsäure u. a.

Hydratcellulose (merzerisierte Cellulose). Entsteht aus Cellulose durch Behandlung mit Alkali in der Kälte. Löst sich in Kupferoxydammoniak besser als Cellulose. Mit Jodjodkalium blauschwarz, mit Chlorzinkjod tiefblau. Reduziert schwach Fehlingsche Lösung. Nimmt substantive Farbstoffe an.

Hydratcellulose (künstliche Seide). Entsteht z. B. wenn Nitrocellulose durch Schwefelammonium reduziert wird. Quillt in Kupferammoniak und Kalilauge, ohne sich darin zu lösen. Nimmt leicht Farbstoffe auf. Enthält, wenn aus Nitrocellulose dargestellt, meist etwas Salpetersäure.

Oxycellulosen. Oxydationsprodukte der Cellulosen. In Alkalien mehr oder minder löslich. Reduzieren stark und werden durch basische Farbstoffe gefärbt.

Hemicellulosen. Im Pflanzenreich als Bestandteile von Membranen sehr verbreitet. Lösen sich in 5%iger Natronlauge und werden leicht hydrolysiert.

Unterscheidung verschiedener Celluloseearten nach C. G. Schwalbe[1]).

1. Cellulosen und Hydrate: kein oder geringes Reduktionsvermögen[2]), minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.

2. Hydrocellulosen und eventuell Hydrate: deutliches Reduktionsvermögen, minimales Anfärben durch basische Farbstoffe.

---

[1]) C. G. Schwalbe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40** (1907) 4523.

[2]) Gegenüber alkalischer Kupferlösung.

3. Oxycellulosen und eventuell Hydrate: starkes Reduktionsvermögen, starkes Anfärben durch basische Farbstoffe.

Zur ersten Klasse gehören merzerisierte Baumwolle, Pauly- und Viskoseseide, zur dritten Klasse die Chardonnetseide.

Ueber Kunstseide siehe S. 447.

Anhang: ***Chitin*** $(C_{14}H_{26}N_2O_{10})x$. Membranstoff niederer Tiere und der Pilze. Unlöslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln, selbst in konzentrierter Kalilauge. Löslich unter Braunfärbung in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure und kann daraus durch sofortigen Zusatz von Wasser unverändert ausgefällt werden. Färbt sich mit Chlorzinkjod violett, mit Jodjodkalium braunrot. Liefert bei der Hydrolyse Glykosamin und Essigsäure.

Mikrochemie: Man erhitzt mit Kalilauge auf 180°, wäscht mit Wasser aus und erhält dann mit Jodjodkalium und verdünnter Schwefelsäure rotviolette Färbung.

Humusstoffe. Dunkelgefärbte Körper, die aus Kohlenhydraten durch Säuren und im Erdboden entstehen.

Man unterscheidet nach Euler[1]):

1. Humine C 62—66%, H 3,7—4,6%. Unlöslich in Weingeist und Alkalien.

2. Huminsäuren. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Fallen aus dieser Lösung durch Ansäuern in voluminösen, weingeistunlöslichen Flocken aus.

3. Hymatomelansäuren C 65,5%, H 4,5%. In Wasser quellbar. In Alkali löslich, daraus durch Säure fällbar. Frisch gefällt und ausgewaschen in Weingeist löslich, getrocknet nicht mehr.

4. Wasserlösliche Humusstoffe. C-Gehalt geringer als bei den vorhergehenden. Werden durch Erhitzen unter Bildung C-reicherer Körper denaturiert.

---

[1]) H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie (1908, Vieweg u. Sohn, Braunschweig) I, 73.

Sechster Abschnitt.

Phenole.

Die Phenole, Verbindungen, die man sich durch Ersatz von Kernwasserstoffen aromatischer Kohlenwasserstoffe durch OH entstanden denken kann, sind Flüssigkeiten oder feste Körper, von denen die einwertigen meist schwer in Wasser löslich sind; leicht lösliche finden sich unter den mehrwertigen Phenolen. In Weingeist, Aether u. dgl. sind sie in der Regel leicht löslich und lassen sich aus saurer, wäßriger Lösung ausäthern.

Viele der einwertigen, nicht substituierten Phenole sind unzersetzt flüchtig, manche nur mit Wasserdämpfen; die mehrwertigen verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen nicht.

Die Phenole haben trotz vielfach neutraler Reaktion schwach saure Eigenschaften und lösen sich (von wenigen Ausnahmen abgesehen) in wäßrigen Aetzalkalien auf. Natriumcarbonat und Ammoniak wirken in der Regel nicht salzbildend und die Phenole lassen sich in ihrer Gegenwart (im Gegensatz zur Anwesenheit von Aetzalkalien) ausäthern.

Viele von ihnen wirken auf Haut oder Schleimhaut ätzend und besitzen einen charakteristischen Geruch.

Die Phenole sind durch eine große Anzahl von Reaktionen ausgezeichnet, die Reaktionen des phenolischen OH sind. Sie treten deshalb auch mit vielen Phenolderivaten ein, deren OH unbesetzt ist; am meisten Ausnahmen bilden die Nitrophenole.

I. Farbenreaktionen.

1. Eisenchloridreaktion. Mit Eisenchlorid treten blaue, grüne oder violette, seltener rote Färbungen auf[1]). Die Reaktion ist wahrscheinlich für alle Phenole positiv, die genügend wasserlöslich sind.

---

[1]) Nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **20** [1907] 2065) beruhen alle Färbungen von Phenolen mit Eisenchlorid auf einer Eisensalzbildung, wobei Eisen mit der Phenolhydroxylgruppe in Reaktion tritt. Vgl. außerdem S. 365 die Verbindungen von Eisen und Salicylsäure.

Wirkt Eisenchlorid auf das Phenol oxydierend, wie auf β-Naphthol, so verschwindet die Färbung bald wieder. Saure Reaktion wirkt nachteilig; die Färbungen können deshalb schon durch einen Ueberschuß von Eisenchlorid zerstört werden. Alkali verhindert die typische Eisenchloridreaktion, doch können bei Gegenwart von Alkali andere Färbungen auftreten, z. B. beim Brenzkatechin, wo von Weinland und Binder[1]) in diesem Fall die Entstehung eines Eisen und Brenzkatechin enthaltenden Komplexes nachgewiesen wurde. Auch Weingeist kann die Entstehung der Färbung verhindern, allgemein Substanzen, welche die Fe'''-Ionen zurückdrängen.

Farbenreaktionen mit Eisenchlorid treten auch mit anderen Verbindungen ein, so vor allem mit Enolen, auch mit Derivaten des Pyridins, Chinolins, ferner mit Thallin, Antipyrin u. a. m.

2. Farbstoffbildung mit Diazoverbindungen.

Phenole verbinden sich leicht in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen zu intensiv gefärbten Oxyazokörpern, z. B.:

$$\underset{\text{Phenolkalium}}{C_6H_5OK} + \underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5N{=}N\,.\,NO_3} = \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_5N{=}N\,.\,C_6H_4OH} + KNO_3$$

Man mischt unter Vermeidung von Erwärmung 4 Teile Sulfanilsäurelösung (1 g Sulfanilsäure, 50 g 5fach normale Salzsäure, 150 g Wasser) und 1 Teil einer 0,7%igen Lösung von Natriumnitrit, macht unter Kühlung alkalisch und fügt die alkalische Lösung des Phenols hinzu. Es entstehen Färbungen oder Niederschläge mit braunen oder roten Nuancen; letztere oft erst, wenn man mit Salzsäure ansäuert. Die Oxyazokörperbildung tritt mit allen einwertigen Phenolen ein, wenn die p-Stellung oder eine der beiden o-Stellungen unbesetzt ist. Von den Dioxybenzolen reagieren in der Regel nur die der m-Reihe (Grießsche Regel).

Ketone, Ketosäuren, Aldehyde geben mit dem Diazoreagens ebenfalls Färbungen; letztere (vgl. S. 114) mit violetter Nuance.

3. Farbenreaktionen mit Aldehyden. Unter dem Einfluß von Säuren treten Phenole mit Aldehyden zu Derivaten des Diphenyl- und Triphenylmethans zusammen, z. B.:

$$\underset{\text{Vanillin}}{C_6H_3\begin{cases}CHO\\OH\\OCH_3\end{cases}} + \underset{\text{Phlorogluzin.}}{2\,C_6H_3(OH)_3} = C_6H_3\begin{cases}-\overset{H}{\overset{|}{C}}{<}\begin{matrix}C_6H_2(OH)_3\\C_6H_2(OH)_3\end{matrix}\\OH\\OCH_3\end{cases} + H_2O$$

---

[1]) Weinland u. Binder, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 148, 1113.

Viele von diesen Verbindungen zeigen die Eigenschaft der Halochromie, d. h. ihre Additionsprodukte mit starken Säuren sind gefärbt, infolgedessen erhält man bei Verwendung starker Salzsäure oder Schwefelsäure Farbenreaktionen[1]).

Unter den aliphatischen Aldehyden ist es besonders der Formaldehyd, der zu Farbreaktionen mit den Phenolen sehr brauchbar ist. Man benützt dann entweder eine 1%ige Formaldehydschwefelsäure, auf die man am besten die zu untersuchende Lösung zunächst schichtet oder ebenso eine Formaldehydsalzsäure (spez. Gew. 1,19). In manchen Fällen ist Erwärmen erforderlich. Man kann auch nach Endemann[2]) das Phenol mit dem Formaldehyd bis fast zur Trockne verdampfen und den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchten.

Bei Verwendung anderer Aldehyde erwärmt man häufig mit Schwefelsäure zusammen, siehe z. B. die Baeyer-Melzersche Reaktion auf Phenol (S. 243). Manchmal kann auch noch das Verhalten des entstandenen Farbstoffs gegen Alkalien herangezogen werden.

4. Farbenreaktionen mit Chloroform und Alkali (Guareschi-Lustgarten)[3]). Man erwärmt das Phenol mit Chloroform und Alkali. Die Reaktion beruht nach der von Reimer und Tiemann[4]) gegebenen Erklärung darauf, daß zunächst ein Oxyaldehyd entsteht, z. B. aus Phenol und Chloroform Salicylaldehyd, und daß dieser sich dann weiter mit dem Phenol zu einem Farbstoff der Triphenylmethanreihe kondensiert, z. B.:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 4\,NaOH = \underset{\text{Salicylaldehydnatrium.}}{C_6H_4ONaCHO} + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

$$\underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_6H_4(OH)CHO} + \begin{matrix} C_6H_5OH \\ C_6H_5OH \end{matrix} \rightarrow \underset{\text{Trioxytriphenylcarbinol}}{(OH)C_6H_4 . \underset{\underset{OH}{|}}{C} < \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{Aurin.}}{OC_6H_4C : (C_6H_4OH)_2}$$

---

[1]) Manchmal, wie bei der Phlorogluzin-Vanillinreaktion, genügt auch schon eine schwache Konzentration der Säure.

[2]) Endemann, Zeitschr. f. anal. Chem. **40** (1901) 667.

[3]) Guareschi, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **5** (1872) 1055; Lustgarten, Anzg. d. Wiener Akadem. **1882**, 101; Zeitschr. f. anal. Chem. **22** (1883) 97, 467.

[4]) Reimer u. Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **9** (1876) 423, 824, 1268.

5. Farbenreaktion mit Millons[1]) Reagens u. dgl. (Reagens von Naße[2]), Lintner)[3]). Bei dieser Reaktion treten unter der Einwirkung von salpetriger Säure und Merkurinitrat meist rote Färbungen auf. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß sich zunächst ein Nitrosokörper bildet, der dann weiter mit dem Phenol reagiert. Sie tritt auch in solchen Fällen auf, bei denen das Phenol erst durch das Reagens selbst entsteht, z. B. bei Anilin und einigen Phenoläthern.

Zur Ausführung der Reaktion setzt man Millons oder Naßes Reagens (siehe Reagentienliste) bis höchstens zur Hälfte der vorhandenen Flüssigkeit zu und läßt zunächst in der Kälte stehen und erwärmt, wenn negativ, dann vorsichtig.

Bei der Lintnerschen Modifikation[3]) kocht man mit einigen Tropfen der Merkurinitratlösung höchstens 2 Minuten, fügt 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu (eventuell unter Aufkochen) und dann unter Vermeidung eines Ueberschusses tropfenweise die Natriumnitritlösung. Beim Abkühlen tritt meist noch Zunahme der Färbung ein.

Negativ sind nach Vaubel[4]) u. a. die di-o- und di-m-substituierten Phenole, Tribromphenol, Dibrom-p-Diphenol, Dibromtyrosin, Dibrom-o-Kresol, Dibrom-p-Kresol, Dibrom-p-Nitrophenol.

6. Liebermannsche Nitrosoreaktion[5]). Unter dem Einfluß salpetriger Säure bilden die Phenole leicht p-Nitrosoderivate, z. B.:

$$NO . C_6H_4OH \quad \text{oder} \quad NOH : C_6H_4 : O,$$

die bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit einem Ueberschuß des Phenols Farbstoff bilden können. Der aus Phenol entstehende besitzt folgende Konstitution:

$$HO\text{-}C_6H_4\text{-}N{<}^{OC_6H_5}_{O . C_6H_5} .$$

Ausführung der Reaktion:

a) Nach Liebermann. Man mischt die Substanz oder ihre wäßrige Lösung unter Kühlung mit dem Reagens (zu dessen Darstellung man 5—6 g Kaliumnitrit in 100 g Schwefelsäure einträgt), oder aber man schichtet die zu prüfende Flüssigkeit auf das Reagens. Des weiteren kann man noch das Ganze in Wasser gießen, mit Alkali übersättigen und die noch dabei entstehende Färbung beobachten.

---

[1]) Millon, Compt. rend. 28 40.

[2]) Naße, Pflügers Arch. 83 381; nach Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 193.

[3]) Lintner, Zeitschr. f. angew. Chem. 13 (1900) 707.

[4]) Vaubel, Zeitschr. f. angew. Chem. 13 (1900) 1130.

[5]) Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7 (1874) 248, 806, 1098.

b) Nach Eykmann[1]). Man versetzt mit einigen Tropfen einer weingeistigen Lösung von Aethylnitrit (Spiritus Aetheris nitrosi) und einem der Phenollösung gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure. Auch hier ist es gut, die Reaktion als Zonenreaktion vorzunehmen.

Die Nitrosoreaktion tritt auch mit Thiophen und seinen Derivaten ein; sie ist in der Analyse nur dann anwendbar, wenn man das Phenol selbst oder seine konzentrierte Lösung verwenden kann.

7. Man versetzt wenige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Titansäure in kalter, rauchender Salzsäure (oder starker Schwefelsäure) mit einigen Dezigrammen eines Phenols und erhitzt, eventuell erst nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol oder Aceton (als Lösungsmittel). Die Flüssigkeit färbt sich tiefrot oder violett (O. Hauser und A. Lewite)[2]).

8. Indophenolreaktion. Farbstoffe aus der Gruppe der Indophenole entstehen durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak oder anderen Basen und Oxydationsmitteln (Chlorkalk, Bromwasser u. dgl.) auf die Phenole. Durch Oxydation eines Gemisches von Phenol und Dimethyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NCH_3)_2$ entsteht z. B. Phenolblau $C_{14}H_{14}N_2O = N{<}\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot O \end{matrix}$ (N und O durch Bindungsstrich verbunden). Ueber den Mechanismus der Reaktion siehe auch S. 244.

Zur Ausführung nach Berthelot-Lex[3]) macht man mit Ammoniak alkalisch, gibt dann entweder Calcium- oder Natriumhypochlorit oder Bromwasser hinzu und erwärmt zuletzt.

Nach Arnold und Werner[4]) versetzt man 10 ccm der wäßrigen Lösung mit je 10 ccm Alkalilauge und Weingeist, sowie einem Tropfen Anilin, schüttelt kräftig, setzt 5—6 Tropfen H_2O_2 und nach wiederholtem Schütteln 10—12 Tropfen Natriumhypochlorit hinzu.

II. Fällungsreaktionen.

1. Mit Brom und Jod bilden die Phenole vielfach unlösliche Produkte; beide wirken leicht substituierend, das H der OH-Gruppe kann außerdem noch durch Halogen ersetzt werden.

2. Chinhydronbildung. Durch Addition von Chinonen, z. B. p-Benzochinon $C_6H_4O_2$ an 2 Mol. eines einwertigen Phenols oder 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols, entstehen schwer lösliche Körper:

---

[1]) Eykmann, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **22** (1883) 576.

[2]) O. Hauser u. A. Lewite, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **45** (1912) 2480.

[3]) Berthelot, Chem. Zentralbl. **1859**, 463; Lex, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **3** (1870) 457.

[4]) Arnold-Werner, Apoth.-Ztg. **1905**, 925

$$\underset{\text{Benzochinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Phenol}}{2\,C_6H_5OH} = \underset{\text{Phenochinon.}}{C_6H_4O_2 . 2\,C_6H_5(OH)}$$

$$\underset{\text{Benzochinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH_2} = \underset{\text{Chinhydron.}}{C_6H_4O_2 . C_6H_4(OH)_2.}$$

3. Niederschläge von vielfach charakteristischer Form treten ein mit p-Nitrosodimethylanilin + Natriumacetat.

4. Einzelne Phenole geben auch schwer lösliche Verbindungen mit Metallen, so mit Erdalkalien und Blei. Durch Bleiacetat lassen sich Brenzkatechin und Pyrogallol ausfällen, aus konzentrierten Lösungen auch Hydrochinon, Phlorogluzin und Orzin, Bleiessig fällt unter anderem Resorzin.

Calciumhydroxyd gibt nach Behrens[1]), wenn als dünne Kalkmilch angewandt, Niederschläge mit konzentrierter Lösung von Brenzkatechin, Pyrogallol, Guajakol, Eugenol, Phlorogluzin.

III. Derivate.

Die analytisch verwertbaren Derivate sind (von den bereits oben erwähnten Halogenderivaten abgesehen) analoge, wie die der Alkohole, da das Phenolhydroxyl sich in vielen Fällen wie das alkoholische Hydroxyl verhält. Besonders kommen Ester, Urethane und Phenylurethane in Betracht (vgl. S. 47 ff.).

Besonders geeignet zur Charakterisierung der Phenole sind nach J. Herzog die Diphenylurethane[2]). Zu deren Herstellung wird das Phenol mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Menge Diphenylharnstoffchlorid im Kölbchen mit Steigrohr 1 Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt, die Lösung darauf unter Umrühren in Wasser gegossen. Der sich ausscheidende Kristallbrei wird nach Abgießen des Wassers und oberflächlichem Trocknen aus Ligroin, bei hochmolekularen Substanzen aus Alkohol umkristallisiert. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in der Druckflasche (2 Stunden im siedenden Wasser) lassen sich die Urethane verseifen; aus der alkalischen Lösung wird das Diphenylamin mit Wasserdämpfen übergetrieben, nach dem Ansäuern ebenso das Phenol.

Mit Alkoholen reagiert Diphenylharnstoffchlorid nicht. Ausnahmen bilden Rhodinol, Furfuralkohol, Caryophyllin.

Auch die α-Naphthylurethane sind meist gut kristallisierende Verbindungen (vgl. S. 48).

---

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 144.

[2]) Herzog, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40** (1907) 1831.

IV. Mikrochemische Reaktionen[1]).

Mikrochemisch brauchbar sind unter anderem die Reaktion mit Hydrochinon, die Fällung durch Halogene, besonders Brom, auch die durch Bleiacetat, ebenso die mit Nitrosodimethylanilin und Natriumacetat auftretenden Kristalle.

Der Nachweis von Phenolen neben anderen Verbindungen wird sich häufig schon ohne vorherige Abtrennung durch Anwendung mehrerer der aufgeführten Reaktionen erbringen lassen, besonders durch die oben beschriebenen Farbenreaktionen 1—4 und die Fällung mit Halogenen. Zum exakten Nachweis wird man wie immer die vorherige Isolierung vorziehen.

Trennungen der Phenole.

1. Alle flüchtigen Phenole lassen sich von nichtflüchtigen Körpern durch Destillation aus saurer Lösung trennen.

2. Zur Trennung von neutralen flüchtigen Körpern destilliert man letztere aus stark alkalischer Lösung (einzelne Phenole, z. B. Carvacrol, sollen sich dabei ebenfalls verflüchtigen). Die im Rückstand befindlichen Phenole isoliert man dann nach dem Ansäuern entweder ebenfalls durch Destillation oder durch Ausäthern.

Das Verfahren ist nicht anwendbar, wenn das vorliegende Phenol, wie z. B. Pyrogallol, in alkalischer Lösung leicht verändert wird.

3. Von Säuren trennt man, indem man aus mit Natriumcarbonat neutralisierter Lösung ausäthert oder destilliert.

4. Neutrale, nicht flüchtige Körper lassen sich beseitigen, indem man bei Gegenwart von Alkali mit geeigneten Lösungsmitteln wie Aether u. dgl. operiert. Doch läßt sich auch Phlorogluzin aus alkalischer Lösung ausäthern.

5. In Fällen, wo andere Trennungen versagen, wird es häufig möglich sein, das Phenol durch Bromwasser zu fällen und die Halogenverbindung nach dem Waschen und Trocknen durch Natriumamalgam wieder zum Ausgangsprodukt zu reduzieren.

A. Einwertige Phenole.

Phenol (Benzophenol, Karbolsäure $C_6H_6O = C_6H_5OH$. In Produkten der trockenen Destillation, besonders im Steinkohlenteer.

[1]) Behrens, l. c. 141.

Einwertige Phenole.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Phenol	$C_6H_5(OH)$	42—43°	183°	1,066 (15°)
o-Kresol	$C_6H_4 . CH_3OH$	30°; 31—31,5°	190,8°	1,0511 (15°)
m-Kresol	$C_6H_4 . CH_3OH$	3—4°	202,8°	1,039 (15°)
p-Kresol	$C_6H_4 . CH_3OH$	35—36°	201,8°	1,039 (15°)
2-Aethylphenol (Phlorol)	$C_6H_4 . C_2H_5OH$	(flüssig)	206,5—207,5°; 210,8° (korr.)	1,0371 (0°)
1,2-Xylenol (3)	$C_6H_3(CH_3)_2OH$	75°	218° (i. D.)	—
1,2- „ (4)	$C_6H_3(CH_3)_2OH$	65°	225° (i. D. 757 mm)	—
1,3- „ (4)	$C_6H_3(CH_3)_2OH$	26°	211,5° (i. D.)	1,0362 (0°)
1,3- „ (5)	$C_6H_3(CH_3)_2OH$	68°	219,5°	—
Carvacrol	$C_6H_3 . CH_3 . C_3H_7OH$	+ 0,5°	235° (237,7° korr.)	0,983 (15°)
Thymol	$C_6H_3CH_3 . C_3H_7OH$	50—51°; 51,5°	230°; 231,8°	1,028
Chavicol	$C_6H_4C_3H_5 . OH$	(flüssig)	237°	1,033 (18°)
α-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	95°	ca. 280°	—
β-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	123°	ca. 290°; 285—286°	—

Farblose Nadeln (das Handelsprodukt neigt zum Rotwerden). Smp. 42,5—43°. Sdp. 183°. Spez. Gew. 1,066 (15°); 1,0677 $\left(\frac{35^0}{35^0}\right)$. Schmeckt süßlich, wirkt in konzentriertem Zustand ätzend. Bleibt nach Vermischung mit 1/10 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Reaktion (gegen Lackmus) nahezu neutral. Löslich in ca. 15 Teilen Wasser von 16—17°, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Petroläther, schwer in kaltem. Leicht löslich in Aetzalkalien.

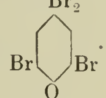
Salpetersäure (auch verdünnte beim Eindampfen) führt in Trinitrophenol (siehe S. 480) über.

1,2,4-Tribromphenol (6)$C_6H_2Br_3OH$. Man fällt Phenol mit überschüssigem Bromwasser, kocht das abfiltrierte Tetrabromid zur Ueberführung in das Tribromid mit Weingeist und fällt aus der konzentrierten Lösung mit Wasser. Weiße, feine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Smp. 92°. Besitzt eigentümlichen Rauchgeruch. Sublimiert unzersetzt. Löst sich in Alkalien und ist aus der Lösung wieder durch Säuren fällbar. Wird durch Natriumamalgam zu Phenol reduziert.

Diphenylurethan $C_{19}H_{15}NO_2 = (C_6H_5)_2N . CO . O . C_6H_5$. Erweicht bei 102°. Smp. 104—105°.

α-Naphthylurethan $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7NHCOOC_6H_5$. Smp. 136—137°.

Fällungsreaktionen.

1. Mit Bromwasser im Ueberschuß fällt noch in einer Verdünnung 1 : 38000 ein gelb- oder braunroter oder orangefarbener Niederschlag (letzterer bei größerer Verdünnung, bis 1 : 50000), nach einiger Zeit gelbe Kristalle von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O_4$, wahrscheinlich 

.

Aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert zitronengelbe Blättchen, die bei 131° (manchmal etwas höher) unter Zersetzung schmelzen. Ueberführung in Tribromphenol, die auch mit heißem Alkali erfolgt, siehe oben.

Tribromphenolbrom bildet sich unter denselben Umständen aus Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Salicylalkohol, Salicylaldehyd und (weniger glatt) aus p-Kresol (Autenrieth und Beuttel)[1].

2. Jod erzeugt in der wäßrigen Lösung keinen Niederschlag; erwärmt man jedoch mit Jod bei Gegenwart von Carbonaten oder Hydroxyden der Alkalien, so entsteht ein sehr schwer löslicher Niederschlag von Tetrajoddiphenylendioxyd $(C_6H_2J_2O)_2$.

Empfindlichkeit 1 : 250000.

Derselbe Niederschlag entsteht auch mit Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure.

3. Mit ammoniakalischem Nickelcyanür entsteht allmählich ein blaß-violettstichig-weißer pulveriger Niederschlag

$$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$$

(K. A. Hofmann und Höchtlen)[2].

Farbenreaktionen.

1. Mit Eisenchlorid Blaufärbung. Empfindlichkeit 1 : 1000. Zusatz von Weingeist und Säure (auch überschüssigem Eisenchlorid) hindert. Die Färbung wird durch einen Tropfen Milchsäure zerstört (Unterschied von Salicylsäure).

2. Mit Diazobenzolsulfosäure bei Gegenwart von Alkali gelbe Lösung.

3. Reaktion von Baeyer-Melzer[3]. Ein Gemisch von 1 ccm phenolhaltiger Flüssigkeit, 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Benzaldehyd kocht man einmal auf. Es scheiden sich

---

[1]) Autenrieth u. Beuttel, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 112.

[2]) Hofmann u. Höchtlen, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **36** (1903) 1149.

[3]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **5** (1872) 26; Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 345.

rote harzige Massen aus, die sich nach Verdünnen mit Wasser in Alkali mit violettblauer Farbe lösen. Bei sehr verdünnter Lösung tritt statt des Niederschlags nur eine Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Empfindlichkeit 1 : 2000. Aus der angesäuerten Lösung läßt sich der Farbstoff ausäthern.

4. Versetzt man die phenolhaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Formaldehyd und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht ein roter Ring; beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit rot (Hehner)[1].

5. Guareschi-Lustgarten[2]: Gelbfärbung (Bildung von Aurin). Wenig empfindlich.

6. Liebermann-Reaktion: Ueber Braun und Grün in Blau. Empfindlichkeit 1 : 1000. Beim Eingießen in Wasser scheiden sich rotbraune Flocken aus, die in Alkali mit königsblauer Farbe löslich sind.

7. Eykmann-Reaktion: Gelbroter Ring. Empfindlichkeit 1 : 2000000.

8. Millon-Reaktion: Rotfärbung. Empfindlichkeit 1 : 10000.

9. Versetzt man eine Phenollösung mit 1—2 Tropfen einer 1%igen Ferrosulfatlösung und ebensoviel einer 5%igen Lösung von H_2O_2, so entsteht eine Grünfärbung, die mit Natronlauge in Rot umschlägt. Empfindlichkeit: 1 Tropfen einer 1%igen Phenollösung.

10. Berthelot-Lex-Reaktion[3]: Erwärmt man die erst mit Ammoniak und dann mit Hypochlorit versetzte Lösung, so tritt beim Erwärmen über Grün eine Blaufärbung auf; bei schwächeren Lösungen (1 : 1000) nur Grünfärbung. Empfindlichkeit 1 : 10000.

Erklärung der Reaktion nach Raschig[4]:

1. $$NaOCl + NH_3 = \underset{\text{Monochloramin.}}{NH_2Cl} + NaOH$$

2. $$\underset{\text{Monochloramin}}{NH_2Cl} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} = HCl + \underset{\text{p-Aminophenol.}}{C_6H_4{<}^{OH\ (1)}_{NH_2\ (4)}}$$

3. Unter dem oxydierenden Einfluß des Monochloramins:

$$\underset{\text{p-Aminophenol}}{OH \, . \, C_6H_4 \, . \, NH_2} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + O = \underset{\text{Dioxydiphenylamin.}}{OH \, . \, C_6H_4 \, . \, NH \, . \, C_6H_4OH} + H_2O$$

Dioxydiphenylamin geht dann durch Oxydation in Indophenol (Oxyphenylchinonimid) $OH \, . \, C_6H_4N \, . \, C_6H_4O$ über.

[1]) Hehner vgl. S. 118 Anm. 2.

[2]) Guareschi-Lustgarten, l. c. S. 237 Anm. 3.

[3]) Berthelot-Lex, l. c. S. 239 Anm. 3.

[4]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **20** (1907) 2069.

11. Reaktion von Arnold-Werner[1]): Versetzt man 10 ccm der wäßrigen Lösung mit je 10 ccm Alkalilauge und Alkohol, sowie einem Tropfen Anilin, schüttelt tüchtig um, setzt 5—6 Tropfen H_2O_2 und nach wiederholtem Schütteln 10—12 Tropfen Hypochloritlösung hinzu, so entsteht eine vorübergehend schmutzigrote, rasch in Gelbrot übergehende Färbung.

Mikrochemie: Außer der Fällung mit Brom und dem Nachweis der mit Salpetersäure entstehenden Pikrinsäure (siehe S. 242) die Reaktion mit einer kalt gesättigten Lösung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat, mit der eine gesättigte Phenollösung nach Zusatz von Natriumacetat krummstrahlige, spinnenähnliche Aggregate liefert, verdünntere Lösungen rechtwinklige Leisten und am Rande Fächer von dünnen, verzweigten Stäbchen (Behrens)[2]).

Kresole $C_7H_8O = C_6H_4<^{OH}_{CH_3}$. In dem zwischen 190 und 205° siedenden Anteil des schweren Steinkohlenteeröls; o- und p-Kresol (als Schwefelsäure- oder Glykuronsäureverbindung) im Harn, m-Kresol im ätherischen Oel von Myrrhe.

Die Kresole lösen sich in Wasser schwerer als Phenol, leicht aber in der wäßrigen Lösung vieler Salze organischer Säuren (auch Seifen).

Sie geben die allgemeinen Phenolreaktionen, meist ganz ähnlich wie Phenol. Die meisten Unterschiede pflegt das p-Kresol aufzuweisen. Die wichtigsten, zur Unterscheidung der Kresole untereinander und vom Phenol brauchbaren Reaktionen sind in der unten folgenden Tabelle vereinigt.

1. ***o-Kresol.*** Kristalle. Smp. 30° (31—31,5°). Sdp. 190,8°. Spez. Gew. 1,0511 (15°). Löslich in 40 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Mit Bromwasser entsteht nach einiger Zeit (bis 2 Tage) ein orangefarbener Niederschlag, der teilweise in kalter Natriumcarbonatlösung löslich ist. Diese Lösung läßt auf Ansäuern das 3,5-Dibrom-o-Kresol fallen ($C_6H_2Br_2CH_3(OH)$. Smp. 57°. (Autenrieth und Beuttel)[3]).

o-Kresol-Diphenylurethan

$$C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2N . CO . O . C_6H_4 . CH_3.$$

Smp. 72—73°.

---

[1]) Arnold-Werner, l. c. S. 239 Anm. 4.

[2]) Behrens, Mikrochemische Analyse, Org. T. I, 15.

[3]) Autenrieth u. Beuttel, l. c. S. 243 Anm. 1.

o-Kresol-α-Naphthylurethan
$C_{18}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7NH . COO . C_6H_4 . CH_3$.
Smp. 145° unscharf.

Reaktionen:
Die Kalischmelze liefert Salicylsäure.
Eisenchloridreaktion: Blau, rasch in Grün übergehend, schließlich bräunliche Mißfarbe.
Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Orange, dann Salzsäure gelbrot.
Baeyer-Melzer-Reaktion: Rosarote Flocken, die mit Alkali blauviolett werden.
Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Roter Ring, umgeschüttelt roter Niederschlag.
Berthelot-Lex-Reaktion: Ueber Grün und Blaugrün in Blau.
Ferrosulfat-Wasserstoffperoxydreaktion: Aehnlich wie Phenol.
Arnold-Werner-Reaktion: Violett, sofort in Grün umschlagend.

2. ***m-Kresol.*** Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt, bei + 3 bis + 4° schmilzt. Sdp. 202,8°. Spez. Gew. 1,0498 (0°). Löslich in 190 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Wenig Bromwasser bewirkt milchige Trübung, bei reichlichem Zusatz entsteht eine orangefarbene Fällung des Tetrabromids.

Diphenylurethan $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2N . CO . O . C_6H_4 . CH_3$. Smp. 100—101,5°.

α-Naphthylurethan $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7NH . COO . C_6H_4CH_3$. Smp. 135—136°.

Reaktionen:
Die Kalischmelze liefert m-Oxybenzoesäure.
Eisenchloridreaktion: Blauviolett.
Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Orange, dann Salzsäure gelbrot.
Baeyer-Melzer-Reaktion: Braune Flocken, die sich in Alkali mit ganz schwach grünlicher Farbe lösen.
Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Wie bei o-Kresol.
Berthelot-Lex-Reaktion: Ueber Blaugrün nach Dunkelgrün.
Ferrosulfat-Wasserstoffperoxydreaktion: Aehnlich wie Phenol.
Arnold-Werner-Reaktion: Wie o-Kresol.

Mikrochemie: Fügt man zur alkalischen Lösung Kaliumnitrit und säuert dann mit Essigsäure an, so tritt eine Trübung ein, die in blaß gelblichgraue Linsen übergeht. Charakteristisch für m-Kresol, da mit o- und p- nur Trübung (Behrens)[1].

Nachweis des m-Kresol in Kresolgemischen nach Raschig[2].

Beruht darauf, daß bei der nach Vorschrift erfolgenden Nitrierung der Sulfosäuren nur das m-Kresol eine Trinitroverbindung gibt, während die beiden Isomeren zu Oxalsäure oxydiert werden.

[1]) Behrens. Mikrochemische Analyse, Org. T. I, 18.
[2]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **13** (1900) 760.

10 g Kresol werden im Erlenmeyer-Kolben mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt und 1 Stunde im Dampftrockenschrank (eventuell im Dampfbad) erhitzt. Man gießt dann in einen weithalsigen Literkolben über, in den man nach Abkühlung unter der Wasserleitung auf einmal 90 ccm Salpetersäure (40° Bé, spez. Gew. 1,38) zugibt, die man erst zum Ausschwenken des Erlenmeyer-Kolbens benützt hatte. Man schüttelt bis zur völligen Mischung kräftig um und bringt dann den Kolben rasch in den Abzug oder ins Freie. Nachdem die Reaktion, die sehr heftig wird, vorüber ist, bringt man den Inhalt in eine Schale mit 40 ccm Wasser und spült mit 40 ccm Wasser nach. Es tritt (eventuell nach einiger Zeit) Abscheidung eines Kristallbreis von Trinitro-m-Kresol ein. Die Kristalle zeigen nach dem Umkristallisieren (aus Wasser) den Smp. 105—106°.

3. ***p-Kresol.*** Prismen. Smp. 35—36°. Sdp. 202°. Löslich in 55 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Spez. Gew. 1,0336 (25°).

Versetzt man die wäßrige Lösung mit so viel Bromwasser, daß die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit höchstens gelbrot gefärbt ist, so besteht der Niederschlag nach 3—4 Stunden im wesentlichen aus 3,5-Dibrom-p-kresol und 3,5-Dibrom-p-kresolbrom. Mehrtägige Einwirkung von viel Bromwasser führt zu Tribromphenolbrom (siehe S. 243) (Autenrieth und Beuttel).

Diphenylurethan $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2N . CO . O . C_6H_4 . CH_3$. Smp. 93—94°.

α-Naphthylurethan $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{10}H_7 . NH . COOC_6H_4 . CH_3$. Erweicht bei 120°. Smp. 150—151°.

Reaktionen:

Die Kalischmelze liefert p-Oxybenzoesäure.

Eisenchloridreaktion: Blaufärbung.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Gelb, durch Salzsäure kaum verändert.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Schwarzbraune Flocken; die Färbung ändert sich durch Auflösen in Alkali nicht.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Brauner Ring, umgeschüttelt graubrauner mißfarbener Niederschlag.

Berthelot-Lex-Reaktion: Hellgrün, allmählich mißfarben werdend.

Ferrosulfat-Wasserstoffperoxydreaktion: Wie Phenol.

Arnold-Werner-Reaktion: Vorübergehend violettrot, rasch verschwindend.

Trikresol. In der Analyse wird man es in der Regel nicht mit den reinen Kresolen zu tun haben, sondern mit einem Gemisch der drei Isomeren, dessen Eigenschaften von deren Mischungsverhältnis abhängig werden.

Mit einem Handelspräparat von Trikresol erhielt ich folgende Reaktionen:

Eisenchloridreaktion: Blau.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Orange, auf Salzsäurezusatz gelbrot.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Abscheidung braunroter Flocken, die sich in Alkali violett lösen.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Roter Ring, umgeschüttelt rote Flüssigkeit.

Berthelot-Lex-Reaktion: Grün, dann blaugrün.

Ferrosulfat-Wasserstoffperoxydreaktion: Wie Phenol.

Arnold-Werner-Reaktion: Ueber Violett in Grün.

Nachweis der drei Kresole nebeneinander und neben Phenol[1]).

a) Nachweis des o-Kresols. Man unterwirft das Gemisch der Kalischmelze. Die Schmelze löst man in Wasser, gibt zum Filtrat Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, neutralisiert mit Natriumcarbonat und schüttelt mit Aether aus, der die nicht oxydierten Kresole und eventuell vorhandenes Phenol aufnimmt. Aus der wäßrigen Flüssigkeit destilliert man nach dem Ansäuern (am besten mit Phosphorsäure) die Salicylsäure ab und weist sie im Destillat nach (siehe S. 364) (Preuße)[2]).

b) Nachweis des m-Kresols. Man führt es nach Raschig in Trinitro-m-Kresol über (siehe S. 246).

c) Nachweis des p-Kresols. Man erwärmt die Phenole mit gleich viel konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde im Wasserbad. Die mit Wasser verdünnte Lösung neutralisiert man und konzentriert das Filtrat möglichst, doch ohne daß Kristallausscheidung auftritt. Man bringt die Flüssigkeit in ein Kölbchen, fügt gesättigtes Barytwasser hinzu und läßt unter Verschluß 12 Stunden stehen. Bei Anwesenheit von p-Kresol fällt das schwer lösliche basische Bariumsalz der p-Kresol-m-sulfosäure $C_7H_6SO_4Ba$ aus (E. Baumann)[3]).

Trennung der Kresole untereinander und von Phenol.

In manchen Fällen dürfte es für den Nachweis vorteilhaft sein, erst die Trennung des Gemisches durchzuführen. In erster Linie kommt die möglichst sorgfältig durchgeführte fraktionierte Destillation in Betracht, durch die sich Phenol von den Homologen und o-Kresol

---

[1]) Ueber den Nachweis von Kresolen in Phenol vermittels der Bromzahl siehe Ditz u. Cedivoda, Zeitschr. f. angew. Chem. **12** (1899) 673 u. 897.

[2]) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chem. **2** (1878) 355.

[3]) E. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **6** (1882) 183.

Zusammenstellung der wichtigsten zur Unterscheidung von Phenol und den drei Kresolen dienenden Reaktionen und Derivate.

	Phenol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
Eisenchlorid	Blau	Ueber Blau in Grün, dann mißfarben	Blauviolett	Blau
Formaldehyd-Schwefelsäure	Roter Ring, umgeschüttelt roter Niederschlag	Wie Phenol	Wie Phenol	Brauner Ring, umgeschüttelt graubrauner mißfarbener Niederschlag
Baeyer-Melzer-Reaktion	Dunkelrote Masse, durch Alkali blauviolett	Rosarote Flocken, durch Alkali blauviolett	BrauneFlocken, durch Alkali kaum grünlich	Schwarzbraune Flocken, durch Alkali schwarzbraun
Arnold-Werner-Reaktion	Vorübergehend schmutzigrot, dann rasch gelbrot	Ueber Violett in Grün	Wie o-Kresol	Vorübergehend violettrot, rasch verschwindend
Behandlung der sulfurierten Phenole mit starker Salpetersäure	Pikrinsäure (Smp. 122,5°)	Oxalsäure	Trinitro-m-Kresol (Smp. 105–106°)	Oxalsäure
Kalischmelze	—	Salicylsäure	m-Oxybenzoesäure	p-Oxybenzoesäure
Diphenylurethane Smp.	104—105°	72—73°	100—101,5°	93—94°
α-Naphthylurethane Smp.	136—137°	145°	135—136°	150—151°

von seinen Isomeren trennen läßt. Auch chemische Verfahren sind bekannt, besonders zur Trennung von m- und p-Kresol, die sich durch fraktionierte Destillation schwer trennen lassen; doch sind alle diese Verfahren, von denen im folgenden einige aufgeführt werden, für die Technik bestimmt und es liegen keine Angaben darüber vor, wie weit sie sich analytisch bewährt haben.

a) Trennung des Phenols und der drei Kresole nach der Barytmethode von P. Riehm[1]). Beruht darauf, daß die Bariumsalze der vier Phenole sich verschieden leicht in Wasser von 100° lösen. Es lösen sich das Bariumsalz des Phenols: in 0,4 Teilen, des o-Kresols in 1,5 Teilen, des p-Kresols in 3,25 Teilen Wasser von 100°, das des m-Kresols ist am leichtesten löslich und kristallisiert nicht.

[1]) P. Riehm, siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation II (1891) 9.

Das Phenolgemisch wird in der Hitze mit Wasser und so viel Bariumhydroxyd versetzt, daß der Geruch nach Phenolen verschwindet. Beim Konzentrieren dieser Lösung scheiden sich die Bariumverbindungen des Phenols, o- und p-Kresols aus, das m-Kresolbarium bleibt in Lösung und wird durch Salzsäure zur Isolierung des m-Kresols zersetzt.

Die ausgeschiedene und abgepreßte Kristallmasse versetzt man mit halb so viel Wasser, als sie vermutlich Phenolbarium enthält, und erhitzt zum Sieden. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Phenolbarium aus; der Rückstand wird in gleicher Weise mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wasser des vermutlich vorhandenen o-Kresolbariums behandelt, worauf diese Verbindung beim Erkalten des Filtrats ausfällt; das nicht gelöste wird mit dem $3\frac{1}{2}$fachen Wasser nochmals in derselben Weise behandelt und liefert dann das p-Kresol in das Filtrat. Aus allen erhaltenen Bariumverbindungen werden die Phenole durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und in üblicher Weise weiter behandelt.

Da man von vornherein nie wissen kann, wieviel von jedem einzelnen Phenol vorhanden ist, so kann diese Methode auch nur ungefähre Resultate ergeben.

b) Trennung von m- und p-Kresol nach F. Raschig[1]. Beruht darauf, daß im Gegensatz zur m-Kresoldisulfosäure sowohl die p-Kresoldisulfosäure als deren Natriumsalz in Schwefelsäure schwer löslich sind.

Das Gemisch wird mit mehr konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhitzt, als zur Bildung der Sulfosäuren nötig ist. Beim Erkalten kristallisiert die p-Kresoldisulfosäure aus, besonders wenn man vorher wenig Wasser hinzusetzt. Oder man bringt durch Zusatz von Natriumsulfat das Natriumsalz der p-Kresoldisulfosäure zur Ausscheidung. Die abgetrennten Sulfosäuren werden durch überhitzten Wasserdampf bei 140° in Kresole und Schwefelsäure zersetzt, und zwar die m-Kresolsulfosäure bereits bei 125—130°, die p-Kresolsulfosäure bei 140—160°, wodurch ebenfalls eine Trennung herbeigeführt werden kann.

c) Trennung von m- und p-Kresol nach Rütgers[2]. Durch Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ wasserfreier Oxalsäure wird das p-Kresol verestert; der Ester scheidet sich beim Erkalten ab und wird mit Benzol gewaschen. Ein Teil des p-Kresols bleibt aber unverestert.

---

[1]) F. Raschig, nach Jahresber. d. Pharm. 35 (1900) 271.

[2]) Rütgers, nach Jahresber. d. Pharm. 38 (1903) 264.

Mikrochemischer Nachweis der drei Kresole nach Behrens[1]).

Man nitriert, indem man die Lösung der Kresole in der 1½fachen Menge Essigsäure in kleinen Anteilen mit ebensoviel konzentrierter Salpetersäure versetzt und bis zum Aufhören der Reaktion gelinde erwärmt. Man dampft zur Trockne, nimmt mit Kalilauge auf und engt bis zum Entstehen einer Randkruste ein. Zunächst entstehen orangegelbe Spieße der Dinitro-o-Verbindung, später sie umsäumend dunkelrote Körner des Dinitro-p-Kresols. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Säure das Trinitro-m-Kresol, als weißes, langsam in Nädelchen übergehendes Pulver.

Carvacrol (1,4-Methylmethoäthylphenol [2])

$$C_{10}H_{14}O = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ C \\ HC \quad CH \\ HC \quad COH \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

In ätherischen Oelen, besonders denen der Labiaten; einer der Hauptbestandteile des Thymianöls. Dickflüssiges Oel, das bei -20^0 erstarrt und dann bei $+0{,}5^0$ schmilzt. Sdp. $237{,}7^0$ (korr.). Spez. Gew. 0,981 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. $n_{D_{18,6}} = 1{,}52540$.

Carvacrol läßt sich aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillieren.

Phenylurethan $C_{17}H_{19}NO_2 = C_6H_5 . NH . CO . O . C_{10}H_{13}$. Smp. 140^0. Aus molekularen Mengen Phenylisocyanat und Carvacrol nach Zusatz von etwas Aluminiumchlorid und Erwärmen.

α-Naphthylurethan $C_{21}H_{21}NO_2 = C_{10}H_7NH . COO . C_{10}H_{13}$. Smp. 287—288⁰.

Nitrosocarvacrol $C_{10}H_{13}ONO$. Smp. 153^0. Man läßt in eine eiskalte Lösung von 50 g Carvacrol und 15 g Aetznatron in wenig Alkohol 35 g Isoamylnitrit eintropfen.

Reaktionen:

Die wäßrige Lösung des Carvacrols gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; es tritt Oxydation zu Dicarvacrol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ (Smp. 147—148⁰) ein. Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid grün. Das Bariumsalz der Sulfosäure färbt sich mit Eisenchlorid violett.

---

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 150.

Reaktion von v. Baeyer[1]: Man versetzt eine alkalische, sehr verdünnte Lösung mit etwas $NaNO_2$, säuert an und läßt über Nacht stehen. Es bilden sich bräunliche oder gelbliche Nadeln. Man löst in Ammoniak und fällt mit verdünnter Essigsäure aus. Es scheiden sich Oeltropfen aus, die schnell in Nadeln übergehen. (Unterschied von Thymol, das dabei einen festen amorphen Niederschlag von Nitrosothymol gibt.)

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure tritt rötliche Färbung ein.

Millon-Reaktion: Negativ, die Tröpfchen rotbraun.

Liebermann-Reaktion: Dunkelbraun, stellenweise grün, mit Alkali braun.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: In der Kälte rubinrot, in der Hitze schmutzigbraun.

Berthelot-Lex-Reaktion: Vorübergehend schwach grün, dann schmutzigviolett.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Negativ.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Rosa.

Thymol (1,4-Methylmethoäthylphenol [3]) $C_{10}H_{14}O$ =

```
CH3 CH3
   \/
   CH
   |
   C
HC/ \COH
HC\ /CH .
   C
   |
   CH3
```

In vielen ätherischen Oelen, besonders in Labiaten (Hauptbestandteil des Thymianöls) und in der Umbellifere Ptychotis Ajowan.

Nach Thymian riechende hexagonale oder monokline Kristalle. Spez. Gew. 1,028. Smp. 51,5° (50—51°). Sdp. 233,5° (korr.). Löslich in 1320 Teilen Wasser von 15° und in 900 Teilen siedendem; leicht löslich in Weingeist, Aether und Eisessig.

Läßt sich aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen überdestillieren.

Phenylurethan $C_{17}H_{19}NO_2 = C_6H_5 . NH . CO . O . C_{10}H_{13}$. Smp. 107°. Darstellung wie bei der Carvacrolverbindung.

Nitrosothymol (Thymochinonoxim) $C_{10}H_{13}O . NO$. Smp. 160 bis 162° (bei raschem Erhitzen). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thymol. Löst sich rotgelb in Alkalien.

Reaktionen:

Fügt man zu einer Lösung von Thymol in Kalilauge Jodjodkalium bis zur schwachen Gelbfärbung, so entsteht durch gelindes Erwärmen schöne Rotfärbung (van Itallie)[2]) und dann Bildung eines roten Niederschlags (wohl Dithymoldijodid).

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28 (647) 1895.

[2]) van Itallie, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 205.

Reaktion von Baeyer siehe S. 252.

Vorsichtiges Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt rosarote Färbung.

Weder wäßrige noch weingeistige Lösung von Thymol geben mit Eisenchlorid eine Färbung. Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser milchige Trübung.

Die Lösung von Thymol in 1 ccm Eisessig wird durch 6 Tropfen Schwefelsäure und einen Tropfen Salpetersäure blaugrün.

Das Bariumsalz der Sulfosäure gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Millon-Reaktion: Rasch vorübergehend rot.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Schwach grün (nach kräftigem Erwärmen), dann auf Zusatz von Salzsäure violett.

Berthelot-Lex-Reaktion: Grün, nach einiger Zeit blaugrün.

Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion: Gelbroter Ring, umgeschüttelt braunrote Flüssigkeit.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Rosa.

Löst man Thymol in weingeistiger Essigsäure, setzt konzentrierte Schwefelsäure und dann Titansäure hinzu, so tritt Rotfärbung auf, die beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten wieder zurückkehrt (v. Lenher-Crawford)[1]).

Mikrochemie: 1. Man erwärmt gelinde mit Chromsäure und verdünnter Essigsäure und schüttelt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure und Benzol (wenn Emulsion, gelinde erwärmen). Die Benzollösung läßt man mit einer weingeistigen Lösung von Hydrochinon verdunsten. Es entsteht Thymochinhydron in rechtwinkligen und trapezförmigen Tafeln (Behrens)[2]).

2. Brechungsindices 1,52 und 1,54 (Bolland)[3]).

Unterscheidung des Thymols von Carvacrol siehe Reaktion von Baeyer, S. 252.

α-Naphthol $C_{10}H_8O = C_{10}H_7OH =$

```
      H   H
      C   C
  HC / \ C / \
    |    |    | CH
    |    |    |
  HC \  / C \ / CH
      C   C
      H   OH
```

. Im Steinkohlenteer. Monokline Kristalle oder Nadeln. Smp. 96° (95°). Sdp. 278 bis 280°. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser

[1]) v. Lenher-Crawford, Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1306.

[2]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 151.

[3]) Bolland, nach F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie (Wiesbaden 1911), 164.

löslich. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol. Wenig mit Wasserdampf flüchtig.

Phenylurethan $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7 . COO . NH . C_6H_5$. Smp. 178,5°.

Reaktionen:

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid violette Flocken unter Bildung von α-Dinaphthol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Smp. 300°).

Mit alkalischer Jodlösung oder Chlorkalk tritt stark violette Färbung ein.

Erhitzt man α-Naphthol mit wenig Formaldehyd und starker Salzsäure, so bildet sich ein rötliches Kondensationsprodukt, das in Natronlauge mit schwach blauer, allmählich stärker werdender Farbe löslich ist. Mit Säuren tritt wieder Rotfärbung auf (Rosenthaler)[1].

Gibt man ein wenig der weingeistigen Lösung von α-Naphthol zu einer sehr verdünnten (etwa 0,1%igen) Lösung von Glykose oder Rohrzucker und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich ein violetter Ring, dessen Farbe sich beim Umschütteln der ganzen Flüssigkeit mitteilt (vgl. S. 173).

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Rosarot, auf Zusatz von Salzsäure brauner Niederschlag.

Millon-Reaktion: In der Kälte schmutzig rotgelber Niederschlag, beim Erwärmen tritt keine besondere Veränderung ein.

Liebermann-Reaktion: Grün.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: In der Kälte allmählich blau.

Berthelot-Lex-Reaktion: Grün, später blaugrün, beim Erhitzen zunächst intensiver, später verschwindend.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Tiefrot.

Vanillinsalzsäure: In der Kälte allmählich violett, dann blau; erhitzt kaum verändert.

Reaktion von Behrens[2]: Man erwärmt gelinde mit dem 5fachen Volum konzentrierter Schwefelsäure (Sulfurierung), verdünnt mit Wasser (milchige Trübung) und gibt Natriumnitrit hinzu. Setzt man zu der so nitrosierten bräunlichen Flüssigkeit Eisenchlorid hinzu und dann vorsichtig Natriumcarbonat, so tritt eine schwarz-violette Färbung auf, die auf Zusatz von mehr Natriumcarbonat gelbbraun wird. Auf Zusatz von Essigsäure tritt Grünfärbung auf; durch Neutralisierung wird die Flüssigkeit wieder violett. Nimmt man an Stelle von Eisenchlorid Kobaltnitrat, so entsteht beim Neutralisieren eine dunkelblutrote Flüssigkeit.

---

[1]) Rosenthaler, Südd. Apothekerzeitung 45 (1905) 512.

[2]) Behrens, Mikrochemische Analyse, Org. Teil I, 29.

Mikrochemie: Mit einer benzolischen Lösung von Chinon gibt α-Naphthol dichroitische Prismen (bräunlichrot-grünlichbraune) und mennigrote Rauten (Behrens)[1].

```
        H   H
        C   C
HC  ⁄ ╲ C ⁄ ╲  CH
  |     |     |
HC  ╲ ⁄ C ╲ ⁄  COH
        C   C
        H   H
```

β-***Naphthol*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7OH =$ (Formel) . Im Steinkohlenteer.

Monokline Blättchen. Smp. 123°. Sdp. 285—286°. Löslich in 100 Teilen kaltem und 75 Teilen heißem Wasser, leicht in Weingeist u. dgl. Leicht sublimierbar.

Phenylurethan $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7 . COONH . C_6H_5$. Prismen. Smp. 155°.

Diphenylurethan $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{10}H_7COON . (C_6H_5)_2$. Smp. 140,5—141,5°.

Reaktionen.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid schwach grün; später erfolgt Ausscheidung weißer Flocken von β-Dinaphthol $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Smp. 218°.

Mit Alkalien tritt violette Fluoreszenz ein, mit Chlorwasser ein in überschüssigem Ammoniak löslicher weißer Niederschlag.

β-Naphthol bleibt auf Zusatz alkalischer Jodlösung oder Chlorkalk farblos; die Kohlenhydratreaktion des α-Naphthols (siehe dieses) bleibt mit β-Naphthol aus, ebenso die Formaldehyd-Salzsäurereaktion.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Blutrot, nach Zusatz von Salzsäure brauner Niederschlag.

Millon-Reaktion: In der Kälte schmutzig rotgelber Niederschlag, erhitzt rot.

Liebermann-Reaktion: Schwarzgrün.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: In der Kälte allmählich blaugrün, erhitzt vorübergehend intensiv blau.

Berthelot-Lex-Reaktion: Gelblich.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Intensiv dunkelrot.

Vanillin-Salzsäurereaktion: In der Kälte grün, dann blaugrün und blau.

Reaktion von Behrens (siehe S. 254). Die Lösung des sulfurierten β-Naphthols wird durch Kaliumnitrit erst bräunlich, dann purpurrot, auf Ueberschuß von Natriumcarbonat dann grasgrün. Eisen-

---

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 151.

chlorid und Kobaltnitrat geben keine besondere Reaktion, Ferrosulfat dagegen dunkelgrünen Niederschlag.

Mikrochemie: Die benzolische Lösung von Chinon gibt dichroitische rechtwinklige (gelblichrot-blaßgelb) und schiefwinklige (ziegelrot-violett) Blättchen (Behrens)[1].

Trennung von α- und β-Naphthol.

Aus einem Gemisch von α- und β-Naphthol zieht Tetrachlorkohlenstoff vorwiegend α-Naphthol aus (Behrens)[2].

Unterschiede zwischen α- und β-Naphthol.

	α-Naphthol	β-Naphthol
Eisenchlorid	Schwach violett	Schwach grün
Berthelot-Lex-Reaktion	Ueber Grün in Blaugrün, später verschwindend	Gelblich
Alkalilauge	—	Violette Fluoreszenz
Alkalische Jodlösung	Violett	Farblos
Das Kondensationsprodukt der Formaldehyd-Salzsäurereaktion auf Zusatz von Alkali	Schwach blau, allmählich stärker werdend	Keine Färbung
Kohlenhydratreaktion	Violett	Negativ

Phenol mit ungesättigter Seitenkette.

Chavicol (1,4-Allylphenol) $C_9H_{10}O = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{C_3H_5\ (4)}$. Im ätherischen Oel der Betelblätter. Kreosotähnlich riechende Flüssigkeit, die bei -25^0 noch nicht erstarrt. Sdp. 237^0. Spez. Gew. 1,041 (13^0). $n_D = 1{,}54682$.

Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid unter Auftreten geringer milchiger Trübung blau. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Weingeist.

B. Mehrwertige Phenole.

Die Einführung weiterer Hydroxylgruppen in die einwertigen Phenole bringt ähnliche Veränderungen mit sich wie der Uebergang von ein- zu mehrwertigen Alkoholen.

Die Löslichkeit in Wasser steigt, ebenso Schmelz- und Siedepunkt, letzterer, sofern die Substanzen überhaupt noch ohne Zersetzung

[1]) Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. Teil I, 30.
[2]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 151.

destillierbar sind. Auch der süße Geschmack scheint mit der Zahl der OH-Gruppen, wenn auch nicht in regelmäßiger Weise, zu steigen.

Mit Eisenchlorid reagieren sie meist positiv. Doch geben diejenigen Phenole keine oder rasch vorübergehende Farbenerscheinungen, die durch Eisenchlorid zu Chinonen oxydiert werden.

Die mehrwertigen Phenole sind leichter oxydierbar als die einwertigen, zum Teil schon durch den Sauerstoff der Luft, besonders in alkalischer Lösung; viele von ihnen reduzieren deshalb auch Schwermetalle.

I. Zweiwertige Phenole.

Dioxybenzole.

1. ***Brenzcatechin*** (o-Dioxybenzol) $C_6H_6O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$.

Glänzende rhombische Blättchen oder Nadeln. Smp. 104⁰. Sdp. 245⁰. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether, kaltem Benzol (Unterschied gegenüber Hydrochinon). Leicht sublimierbar. In wäßriger Lösung reduziert es ammoniakalisches Silber. Die alkalische Lösung wird an der Luft vorübergehend grün, dann braun.

Bleiacetat bewirkt in wäßriger Lösung einen weißen Niederschlag ($C_6H_4O_2Pb$), ebenso ammoniakalisches Chlorcalcium (Unterschied gegenüber Resorzin und Hydrochinon).

Reaktionen:

Mit Eisenchlorid tritt in wäßriger Lösung smaragdgrüne Färbung ein, die durch Natriumcarbonat oder -bicarbonat in Tiefrot übergeht, durch Natriumacetat in Violett[1]). Die tiefroten Körper sind Alkalisalze einer Brenzcatechin-Ferrisäure $[Fe(C_6H_4O_2)_3]H_3$, deren Anion in der Lösung ihrer Alkalisalze tiefrot gefärbt ist (Weinland und Binder)[2]). Der violetten Verbindung liegt die Säure $[Fe(C_6H_4O_2)_2]H$ zugrunde (Dieselben).

Mit Bromwasser tritt kein Niederschlag ein.

Mit molybdänsaurem Ammonium entsteht sofort eine rotbraune Färbung (Unterschied gegenüber Resorzin und Hydrochinon); mit Titanchlorür Gelbfärbung.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Rotviolett; Zusatz von Salzsäure bewirkt zunächst intensivere Färbung, dann Braunfärbung.

Millon-Reaktion: Sofort intensiv braunrot.

---

[1]) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. **130** (1864) 353; Ebstein u. Müller, Zeitschr. f. anal. Chem. **15** (1876) 465.

[2]) Weinland u. Binder l. c. S. 236 Anm. 1.

Liebermann-Reaktion: Schwarzbraun, dann nach Verdünnung mit Wasser und Zusatz von Alkali blutrot.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Negativ.

Berthelot-Lex-Reaktion: In der Kälte kurz vorübergehende Grünfärbung.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Rosa.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Violetter Ring, beim Umschütteln schmutzig violette Flocken.

Mit Jodjodkalium und Natronlauge tritt eine schöne grüne Färbung ein (O. Schewket) [1].

Mikrochemie: p-Nitrosodimethylanilinnitrat + Natriumacetat führen in der Lösung des Brenzcatechins zur Entstehung von blaß bräunlich-gelben Stäbchen und X-förmigen und gekrümmten zangenförmigen Zwillingen (Behrens) [2].

2. ***Resorzin*** (m-Dioxybenzol) $C_6H_6O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$.

Farblose Tafeln, Nadeln oder rhombische Säulen. Smp. 110—111° (ganz rein bei 118°, E. Schmidt). Sdp. 277°. Löslich in 0,6 Teilen Wasser von 12,5°. Die wäßrige Lösung schmeckt süß und reagiert schwach sauer. Leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Reduziert alkalische Kupferlösung nicht, dagegen Silbernitrat in der Hitze. Bromwasser bewirkt Niederschlag.

Mit Bleiacetat tritt ein Niederschlag nicht ein, wohl aber mit Bleiessig, auch mit Merkurinitrat. Die alkalische Lösung ist an der Luft beständiger als die des Brenzcatechins; sie wird nur allmählich grünlich.

Resorzin-Diphenylurethan

$$C_{32}H_{24}N_2O_4 = (C_6H_5)_2N\,.\,CO\,.\,O\,.\,C_6H_4O\,.\,CO\,.\,N(C_6H_5)_2.$$

Smp. 129—130°.

Tribromresorzin $C_6H_3Br_3O_2 + H_2O$. Nadeln. Smp. 111°. Durch Eintropfen von Brom in eine Lösung von Resorzin in Eisessig.

Reaktionen:

Mit Eisenchlorid tritt in wäßriger Lösung eine blauviolette, mit Natriumbicarbonat verschwindende, in weingeistiger Lösung eine grüne Färbung ein.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Rotbraune Färbung, auf Zusatz von Salzsäure Bildung eines Niederschlags.

Millon-Reaktion: Bei gelindem Erwärmen rot.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Rosarot, schwach und langsam in der Kälte, rascher und intensiver in der Hitze.

---

[1]) Schewket, Biochem. Zeitschr. 54 (1913) 277.

[2]) Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. Teil I, 21.

Berthelot-Lex-Reaktion: Grün.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Intensiv rosarote Färbung und Niederschlag.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Roter Ring und rotes, unlösliches Kondensationsprodukt.

Erwärmt man Resorzin mit Weinsteinsäure und konzentrierter Schwefelsäure auf 165°, so entsteht eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit (Fraude)[1].

Man erhitzt Resorzin mit einem Ueberschuß von Phthalsäureanhydrid (oder mit Phthalsäure und konzentrierter Schwefelsäure) auf ca. 250°. Die Schmelze enthält Fluoresceïn und zeigt in Natronlauge gelöst grüne Fluoreszenz (v. Baeyer)[2].

Eine ammoniakalische Chlorzinklösung wird mit 1—2 ccm einer ätherischen Lösung von Resorzin überschichtet. Die Grenzzone geht über Gelb allmählich in Grün und Blau über (Carobbio)[3].

Eine ätherische Resorzinlösung läßt man mit einigen Tropfen starker, etwas salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure 24 Stunden stehen. Es bilden sich Kristalle von Resazoin, die in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslich sind (Weselsky)[4].

Man erwärmt Resorzin kurz mit Liebermanns Reagens (konzentrierte Schwefelsäure + Natriumnitrit) auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt mit Amylalkohol aus. Dieser färbt sich karmoisinrot mit zinnoberroter Fluoreszenz (Bindschedler)[5].

Eine ammoniakalische Resorzinlösung, die man mit etwas Wasserstoffperoxyd erwärmt, wird grün und beim Kochen blau (Wurster)[6].

Zu einigen Kubikzentimetern Resorzinlösung, die höchstens schwach sauer reagieren darf, setzt man einige Tropfen einer 10%igen Kupfersulfat- und ebensoviel einer 10%igen Kaliumcyanidlösung, schüttelt um und verdünnt mit Wasser, bis die ursprünglich rote Farbe gelbrötlich geworden ist. Die Flüssigkeit zeigt dann eine schön grüne Fluoreszenz (Voley-Boucher und Girard)[7].

Mikrochemie. 1. Mit p-Nitrosodimethylanilinnitrat + Natriumacetat gibt Resorzin orangefarbige schiefwinklige Prismen, die Fächer

---

[1]) Fraude, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14** (1881) 2558.

[2]) v. Baeyer, Ann. Chem. **183** (1876) 8.

[3]) Carobbio, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **48** (1909) 195.

[4]) Weselsky, Ann. Chem. **162** (1872) 276.

[5]) Bindschedler, Monatsh. f. Chem. **5** (1884) 168.

[6]) Wurster, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **20** (1887) 2938.

[7]) Voley-Boucher u. Girard, Journ. pharm. Anvers 1909 Nr. 20 nach Pharm.-Ztg. **1909**, 957.

und Sterne bilden können (Behrens)[1]. 2. Auslöschung gerade; Brechungsindices 1,62 und 1,60 (Bolland)[2].

3. In benzolisch-alkoholischer Lösung gibt Resorzin mit Chinon rechtwinklige dichroitische (gelb-rot) Tafeln eines Chinhydrons (Behrens).

3. ***Hydrochinon*** (p-Dioxybenzol) $C_6H_6O_2 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OH\ (4)}$.

Aus wäßriger Lösung hexagonale Prismen. Smp. 169° (172° korr.). Sdp. 285°. Sublimiert in monoklinen Blättchen. Schmeckt süß. Löslich in ca. 17 Teilen Wasser von 15°, leichter in heißem Wasser, in Weingeist und Aether; schwer in kaltem Benzol löslich.

Die alkalische Lösung bräunt sich. Silbernitrat wird schon in der Kälte reduziert, wobei vorübergehend Blaufärbung eintritt.

Durch Bleiacetat wird Hydrochinon nicht gefällt, auch nicht durch Bleiessig in verdünnter (1%iger) Lösung.

Reaktionen:

Läßt man Eisenchlorid in verdünnte Lösung von Hydrochinon einfallen, so tritt zunächst eine blaugrüne Färbung auf, die rasch verschwindet, auf erneuten Zusatz von Eisenchlorid wieder erscheint, um dann wieder zu verschwinden und braungelber Färbung und später einer Trübung Platz zu machen, wobei der Geruch nach Chinon auftritt.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Negativ, auch nach Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag.

Millon-Reaktion: Keine Rotfärbung, auch nicht beim Erwärmen.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Negativ.

Berthelot-Lex-Reaktion: Nur Braunfärbung.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Keine Färbung.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Brauner Ring, nach Umschütteln braune Flocken.

Erhitzt man Hydrochinon mit o-Phthalsäure und konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht ein Phthaleïn, dessen alkalische Lösung blau fluoresziert.

Setzt man Phosphormolybdänsäure zur Lösung des Hydrochinons, so tritt sofort eine grüne und später eine blaue Färbung ein (Resorzin negativ, Brenzcatechin grün).

Erwärmt man Hydrochinon mit konzentrierter Schwefelsäure und trägt das Reaktionsprodukt in verdünnte Sodalösung ein, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und zeigt sehr starke violette Fluoreszenz. Auf

---

[1]) Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. Teil I, 21.

[2]) Bolland l. c. (siehe S. 253), 164.

Zusatz von Natronlauge wird die Flüssigkeit dann heller, mit intensiv blauer Fluoreszenz (H. Kauffmann)[1].

Mikrochemie: 1. p-Nitrosodimethylanilinnitrat + Natriumacetat gibt mit Hydrochinon reich verzweigte gelbe Rosetten mit oft blattähnlich verbreiterten Zweigenden (Behrens)[2]. 2. Mit α-Naphthochinon treten (in essigsaurer oder alkalischer Lösung) große dichroitische (blaß gelblichgrau-blutrot) Dendriten und rhombische Tafeln auf (Behrens)[3]. 3. Mit Ammoniak entsteht eine rotbraune Färbung. Beim Eindunsten scheiden sich Kristalle aus: Kleine farblose Prismen, dann größere gelbliche und am Rand des Tropfens fast rotbraune. Letztere entfärben sich nach einiger Zeit und leuchten stark aus der rotbraunen Grundsubstanz hervor. Zuletzt bilden sich lange farblose Prismen, sowie hier und da x-förmige Kristalle (Tunmann)[4].

Unterschiede der drei Dioxybenzole.

	Brenzcatechin	Resorzin	Hydrochinon
Eisenchlorid	Smaragdgrün, auf Zusatz von Natriumbicarbonat intensiv rot	Blauviolett, verschwindet auf Zusatz von Natriumbicarbonat	In verdünnter Lösung vorübergehend blaugrün, dann braungelbe Färbung und Trübung, Chinongeruch
Bromwasser	—	Niederschlag	—
Bleiacetat	Niederschlag	—	—
Guareschi-Lustgarten	—	Rotfärbung	—
Phosphormolybdänsäure	Grün	—	Ueber Grün in Blau
Ammoniummolybdat	Intensiv rotbraun	—	—
Vanillin-Salzsäure	Schwach rosa	Intensiv rosarote Färbung und Niederschlag	
Diazobenzolsulfosäure und Alkali	Rotviolett	Rotbraun	Hellbraun

Dazu treten noch für Resorzin die Reaktionen von Baeyer, Carobbio usw., für Hydrochinon die Reaktion von Kauffmann.

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40** (1907) 838.
[2]) Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. Teil I, 21.
[3]) Ebenda S. 23.
[4]) Tunmann, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **1911**, 312.

Trennung der drei Dioxybenzole (unter Benutzung der Angaben von Behrens)[1].

Man versetzt die wäßrige Lösung mit Bleiacetat. Niederschlag: Die Bleiverbindung des Brenzcatechins. Sie wird nach dem Auswaschen durch Schwefelsäure zersetzt. Das Brenzcatechin schüttelt man dann entweder mit Aether aus oder man verrührt den durch die Schwefelsäure erhaltenen Brei mit einem kleinen Ueberschuß von Calciumcarbonat, trocknet vorsichtig und zieht entweder mit Benzol aus oder unterwirft der Sublimation.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag befreit man mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfat vom Blei, dampft vorsichtig zur Trockene ein und behandelt den Rückstand mit kaltem Benzol: Resorzin löst sich, Hydrochinon bleibt ungelöst.

Orzin (1-Methyl-3,5-dioxybenzol)

$$C_7H_8O_2 + H_2O = C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (5) \end{cases} + H_2O.$$

In vielen Flechten. Monokline Säulen. Smp. des wasserhaltigen 58°, des wasserfreien 106,5—108°. Siedet bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 287—290°. Schmeckt süß.

Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether, wenig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, reichlicher in Benzol.

Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei längerem Erhitzen.

Bleiessig bewirkt einen Niederschlag, Bleiacetat nicht.

Reaktionen:

Eisenchlorid zur wäßrigen Lösung: Violettschwarz.

Auf Zusatz von viel Chlorkalk wird die wäßrige Lösung bleibend blutrot.

Erwärmen mit Chloroform und wenig Alkali: Die wäßrige Lösung wird feuerrot und zeigt stark grüngelbe Fluoreszenz.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Gelb, auf Zusatz von Salzsäure blutrot.

Liebermann-Reaktion: Gelbrot, zuletzt himbeerrot und dann auf Alkalizusatz violettrot.

Millon-Reaktion: Wenn erwärmt, zuerst braunrot, später wieder heller.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Intensiv himbeerrot.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Braune Zone, umgeschüttelt hellbrauner Niederschlag.

---

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 152.

Erhitzt man Orzin mit Xylose und starker Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün bis blau und dann entsteht ein ebenso gefärbter Niederschlag (siehe S. 180).

Naphthoresorzin (1,3-Dioxynaphthalin) $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6<^{OH\,(1)}_{OH\,(3)}$.

Blättchen. Smp. 125°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Benzol und Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung braunen Niederschlag. Ueber die Farbenreaktionen mit Kohlenhydraten und Glykuronsäure siehe S. 187 und 388.

Anhang:

Diresorzin $C_{12}H_{10}O_4 + 2\,H_2O = {}^{(1)\,OH}_{(3)\,OH}>C_6H_3 \,.\, C_6H_3<^{OH\,(1)}_{OH\,(3)} + 2\,H_2O$.

Häufige Verunreinigung des synthetischen Phlorogluzins.

Kristallpulver oder flache Nadeln. Smp. 310°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Mit Chloroform und Natronlauge tritt beim Erwärmen keine Färbung ein. (Unterschied gegenüber Resorzin.)

Nachweis in Phlorogluzin nach Herzig und Zeisel[1]). Einige Milligramm Phlorogluzin werden mit etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Auf Zusatz von 1—2 ccm Essigsäureanhydrid tritt dann entweder sofort oder nach 5—10 Minuten Erwärmen im kochenden Wasserbad bei Gegenwart von Diresorzin eine blauviolette Färbung auf.

II. Dreiwertige Phenole.

Trioxybenzole.

1. ***Pyrogallol*** (1,2,3-Trioxybenzol) $C_6H_6O_3 = C_6H_3\begin{matrix} /OH\,(1) \\ -OH\,(2) \\ \backslash OH\,(3) \end{matrix}$.

Dünne Blätter oder Nadeln. Smp. 132,5—133,5°. Geschmack bitter. Läßt sich unzersetzt sublimieren.

Löslich in 2¼ Teilen Wasser von 13°, in gleichen Teilen Weingeist, in 1,27 Teilen Aether, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Phenylurethan $C_{27}H_{21}N_3O_6 = [C_6H_5NH\,.\,COO]_3\,.\,C_6H_3$. Mikroskopische Nadeln. Smp. 178°.

Diphenylurethan $C_{45}H_{33}N_3O_6 = C_6H_3[O\,.\,CON\,.\,(C_6H_5)_2]_3$. Smp. 211,5—212,5°.

Die alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft. Die wäßrige Lösung zeigt folgende Reaktionen: Salze der Edelmetalle, auch Quecksilberoxydulnitrat und Sublimat werden reduziert. Bleiacetat gibt weißen, Bleiessig weißen, bräunlich werdenden Niederschlag.

---

[1]) Herzig u. Zeisel, Monatsh. f. Chem. **11** (1890), 421, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 352.

Reaktionen:

Reines Ferrosulfat erzeugt weiße Trübung, oxydhaltiges blaue Färbung, die rasch in Braunrot und durch Zusatz von Alkali in Blau übergeht (Jaquemin, Cazeneuve-Linossier)[1].

Mit Eisenchlorid rote Färbung, die durch schwache Alkalien (z. B. Calciumcarbonat) in Blau übergeht. (Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelgrün.) Mit Jod tritt bei Gegenwart von Natriumsulfat purpurrote (Nasse, Schewket)[2], mit Kalkwasser vorübergehende violette Färbung ein.

Mit molybdänsaurem Ammonium sofort intensiv rotbraun, mit salpetriger Säure braun (Schönbein)[3].

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Intensiv braunrot.

Millon-Reaktion: Erst beim Erwärmen gelbrote Färbung.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Keine Farbenreaktion.

Berthelot-Lex-Reaktion: In der Kälte dunkelviolett, erhitzt braun.

Vanillin-Salzsäurereaktion: In der Kälte stark rosarot mit Stich nach Violett, erhitzt intensiver, etwa himbeerfarben.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Roter Ring, nach dem Umschütteln intensiv rote, trübe Flüssigkeit.

Mit Jodjodkalium und Natronlauge tritt eine vergängliche blaue bis rotviolette Färbung auf (Schewket).

Mit Formaldehyd und starker Salzsäure tritt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen rubinrote Färbung ein (Rosenthaler)[4].

Wird Pyrogallol mit Ammonoxalat erhitzt, dann löst sich der Rückstand, rufigallussaures Ammonium (Rufigallussäure = Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O$), in Wasser mit roter Farbe (Kliebahn)[5].

Mikrochemie: 1. Mit Chinon und Essigsäure kleine, braune, dichroitische (schwarz-gelb) Stäbchen (Behrens). 2. Brechungsindices 1,72 und 1,49 (Bolland).

2. *Phlorogluzin* (1,3,5-Trioxybenzol)

$$C_6H_6O_3 + 2\,H_2O = C_6H_3\begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (3) \\ OH\ (5) \end{cases} + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Jaquemin, Bull. soc. chim. **21** (1874) 222, Cazeneuve u. Linossier ebenda **44** (1885) 114.

[2]) Nasse, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17** (1884) 1166, Schewket, Biochem. Zeitschr. **54** (1913) 277.

[3]) Schönbein, Zeitschr. f. anal. Chem. **1** (1862) 319.

[4]) Rosenthaler, Neue Arzneimittel organischer Natur (Berlin 1906 bei J. Springer), 79.

[5]) Kliebahn, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **26** (1887) 641.

Rhombische Tafeln und Blättchen. Smp. 219—220° (bei raschem Erhitzen). Sublimierbar. Schmeckt süß. Löslich in ca. 100 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Kann aus alkalischer Lösung ausgeäthert werden.

Trioxim $C_6H_9N_3O_3 = C_6H_6(NOH)_3$. Kristallpulver, das bei 140° schwarz wird und bei 155° explodiert. Schwer in Wasser und Weingeist löslich. Zur Darstellung läßt man die Lösung von 1 Teil Phlorogluzin in 45 Teilen Wasser mit je 1,5 Teilen Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumcarbonat im geschlossenen Gefäß 4—5 Tage im Dunkeln bei 0° stehen, indem man den in den ersten 12 Stunden gebildeten Niederschlag beseitigt.

Die wäßrige Lösung des Phlorogluzins gibt mit Bleiessig eine Fällung, mit Bleiacetat nicht. Mit Silbernitrat entsteht in der Kälte Trübung, ammoniakalisches wird nach längerem Kochen reduziert.

Reaktionen:

Mit Eisenchlorid tritt blauviolette Färbung ein.

Diazobenzolsulfosäure- und Alkalireaktion: Gelb, auf Zusatz von wenig Salzsäure blutrot.

Millon-Reaktion: Keine Rotfärbung.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Negativ.

Liebermann-Reaktion: Blutrot, bei der Verdünnung mit Wasser werden die einzelnen Teilchen zunächst violett.

Berthelot-Lex-Reaktion: Mit Ammoniak schwach violett, der dann folgende Zusatz von Hypochlorit läßt die Flüssigkeit gelblich werden; beim Erhitzen tritt rötliche Färbung auf.

Vanillin-Salzsäurereaktion: Rot.

Formaldehyd-Schwefelsäurereaktion: Schwachroter Ring, umgeschüttelt gelbrote Flüssigkeit.

Phlorogluzin wird in wäßriger Lösung mit Natronlauge beim Umschütteln schön blauviolett, besser auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd (Unterschied von Pyrogallol (O. Schewket)[1]).

Erwärmt man Phlorogluzin mit Pentosen und starker Salzsäure, so tritt kirschrote Färbung und später ein Niederschlag auf (vgl. S. 180).

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phlorogluzin rot gefärbt (Wiesner, Czapek)[2]).

Mikrochemie: Außer der auch mikrochemisch zu verwertenden Fichtenspanreaktion die Chinhydronbildung mit Chinon und Essigsäure.

---

[1]) O. Schewket, Biochem. Zeitschr. 54 (1913) 277.

[2]) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 77 (1878) 1, 60; Czapek, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27 (1899) 161.

Es entstehen gestreckte Sechsecke, gelb für Schwingungen parallel zur Längsachse, senkrecht dazu mennigrot bis schwarz und X-förmige Dendriten, violettlichrot parallel zur Längsachse, senkrecht dazu fast farblos (Behrens)[1]).

3. ***Oxyhydrochinon*** (1,2,4-Trioxybenzol)

$$C_6H_6O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2). \\ OH\ (4) \end{cases}$$

Täfelchen oder monokline Blättchen. Smp. 140,5°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist u. dgl., kaum in Chloroform und Benzol. Löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in dunkelkirschrot umschlägt.

Die verdünnte Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid vorübergehend bläulichgrün, auf Zusatz von wenig Natriumcarbonat dann dunkelblau, mit mehr weinrot.

Reaktion von Liebermann und Lindenbaum[2]): Man löst ½ mg Oxyhydrochinon in 10 Tropfen Weingeist, dazu 1 Tropfen Benzaldehyd in 10 Tropfen Weingeist und 5—6 Tropfen ca. 50%iger Schwefelsäure. Nach ½stündigem Erwärmen auf dem Dampfbad fluoresziert die Lösung stark gelbgrün und wird mit Alkali karminrot. Empfindlichkeit 0,1 mg. Bildung von Phenyltrioxyfluoron

$$C_6H_5 . C \begin{cases} C_6H_2(OH)_2 \\ \qquad\qquad > O. \\ C_6H_2 . OH \\ \quad \| \\ \quad O \end{cases}$$

Trioxynaphthaline $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$.

*α-**Hydrojuglon.*** In den grünen Walnußschalen. Farblose Blättchen oder Nadeln. Smp. 169°. Löslich in 200 Teilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Chloroform. Geht beim Destillieren in β-Hydrojuglon, durch Oxydationsmittel (schon an der Luft) in Juglon (siehe S. 411) über.

β-***Hydrojuglon.*** In den grünen Walnußschalen. Glänzende, dünne Tafeln. Smp. 97°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Weingeist, leicht in Chloroform. Mit Eisenchlorid blutrot.

---

[1]) Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. Teil I, 26.

[2]) Liebermann u. Lindenbaum, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 37 (1904) 1176.

Heterocyclisches Phenol.

Catechin

$$C_{15}H_{14}O_6 + 4\,H_2O = \begin{matrix}(1)\,OH\\(2)\,OH\end{matrix}\!>C_6H_3\,.\,CHOH\,.\,C\,.\begin{matrix} & CH & & \\ HOC & & C-O & \\ & & & >CH_2 \\ & & C-CH_2 & \\ & C\,.\,OH & & \end{matrix} + 4\,H_2O.$$

In Catechu, Gambir, Mahagoniholz und anderem.

Farblose glänzende Nadeln. Smp. (der bei 100° getrockneten Substanz) 175—177°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Weingeist.

Die Lösung in Soda wird an der Luft allmählich rot, die in Kalilauge schwarz.

Reduziert Silber- und andere Edelmetallsalze.

Gibt bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, bei der Kalischmelze Phlorogluzin und Protocatechusäure.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid tiefgrün, mit Eisenchlorid und Natriumacetat violett.

Trennung[1] und Nachweis folgender Phenole: Phenol, Kresole, Thymol, Naphthole, Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorzin, Pyrogallol, Phlorogluzin.

Die angesäuerte Lösung wird mit Wasserdämpfen destilliert, bis Bromwasser im Destillat keine Trübung mehr hervorruft.

A. Im Destillat: Phenol, die Kresole, Thymol (außerdem etwa Spuren von Naphthol).

Man äthert aus, nimmt den Rückstand des Aethers mit Wasser auf und schüttelt, ohne vorher zu filtrieren, mit leicht flüchtigem Petroläther aus.

a) In den Petroläther gehen: Thymol und die Kresole.

Man dunstet den Petroläther ab und behandelt den Rückstand mit genügend Wasser.

α) Wasserlöslich: die Kresole. Nachweis siehe S. 245.

β) Wasserunlöslich: Thymol. Nachweis siehe S. 252.

(Man kann auch hier aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillieren, wobei nur das Thymol übergeht.)

B. Im Rückstand: Die Naphthole, Brenzcatechin, Hydrochinon,

---

[1]) Das Verfahren kann nicht als quantitativ gelten.

Resorzin, Pyrogallol, Phlorogluzin. Man äthert aus und behandelt den Rückstand mit kaltem Benzol.

a) Benzollöslich: die Naphthole, Brenzcatechin.

Man schüttelt die Benzollösung mit wenig Wasser.

α) Wasserlöslich: Brenzcatechin. Nachweis siehe S. 257.

β) Im Benzol gelöst: α- und β-Naphthol.

Man dampft das Benzol ab und behandelt den Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff. Es geht vorwiegend das α-Naphthol in Lösung. Nachweis siehe S. 253.

Im Unlöslichen weist man das β-Naphthol nach S. 255 nach.

b) Schwer löslich in Benzol: Resorzin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phlorogluzin.

Man löst in Wasser und fällt mit Bleiacetat:

α) Bleifällung: Pyrogallol, das man entweder direkt oder nach vorhergehender Zersetzung des Bleiniederschlags[1]) nachweist. S. 263.

β) Im Filtrat der Bleifällung: Resorzin, Hydrochinon, Phlorogluzin.

Man äthert die mit Schwefelsäure versetzte Lösung aus und behandelt den Rückstand des Aethers mit kaltem Benzol.

1. Benzollöslich: Resorzin. Nachweis siehe S. 258.

2. Benzol schwer löslich: Phlorogluzin (siehe S. 264), Hydrochinon (siehe S. 260). Das Hydrochinon kann eventuell noch durch Wasser, in dem es leichter löslich ist, als Phlorogluzin von letzterem getrennt werden.

---

[1]) Man kann unter anderem mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen und ausäthern.

Siebenter Abschnitt.

Säuren.

Die Einordnung einer organischen Verbindung unter die Säuren beruht auf dem Nachweis seiner Karboxyl-(COOH)Gruppe. Eine Auswahl der hierfür vorhandenen Methoden ist unten angegeben. Jedoch ist zweierlei in Betracht zu ziehen: 1. Diejenigen Reaktionen, die auf dem Nachweis eines beweglichen H-Atoms von saurem Charakter beruhen, können auch bei geeigneten Körpern ohne COOH-Gruppen eintreffen. 2. Nicht alle angegebenen Methoden lassen sich mit allen organischen Säuren vornehmen.

1. Das typische H-Atom der Säuren läßt sich außer durch die in diesem Fall selbstverständliche saure Reaktion und Salzbildung durch Esterbildung nachweisen, die in verschiedener Weise herbeigeführt werden kann. In der Regel setzt man zu dem Gemisch von Säure und Alkohol noch ein wasserentziehendes oder katalysierendes Mittel. Für Reagenzglasversuche genügt es häufig, ein wenig Säure und Alkohol mit etwa 1—2 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure[1]) vorsichtig zu erwärmen. Da die Ester häufig durch charakteristischen Geruch ausgezeichnet sind, so ist dieser zu beobachten.

An Stelle von Schwefelsäure können bei Anwendung reiner Säuren wasserfreies Kupfersulfat, wasserfreies Aluminiumsulfat oder Kaliumbisulfat genommen werden.

Andere Esterifizierungsverfahren wie die mit Halogenalkyl, Dialkylsulfat, Diazomethan seien hier nur erwähnt.

Statt der freien Säuren verwendet man in manchen Fällen besser die Säurechloride, die außer zur Darstellung von Estern auch noch zu der vieler anderer Derivate dienen können.

Von den Verfahren zur Herstellung von Säurechloriden seien zwei erwähnt.

1. Nach Ossian Aschan[2]) versetzt man die Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid. Die Beendigung der Reaktion, die durch schwaches Erwärmen unterstützt wird, läßt sich daran erkennen, daß die phosphorige Säure, die sich als wasserhelle Schicht am Boden des Gefäßes ab-

---

[1]) Hat man nicht die reine organische Säure, sondern eine wäßrige Lösung, so muß mehr konzentrierte Schwefelsäure genommen werden.

[2]) Ossian Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **31** (1898) 2346.

scheidet, nicht mehr zunimmt. Man kühlt einige Minuten mit Eiswasser ab und dekantiert das Chlorid. Reaktion:

$$\underset{\text{Säure}}{3R.COOH} + PCl_3 = H_3PO_3 + \underset{\text{Säurechlorid.}}{3R.COCl}$$

2. Nach Hans Meyer[1]): „Die fein gepulverte Säure wird in Mengen von 1—5 g in ein oben verengtes Einschmelzrohr gebracht und mit der 3—5fachen Menge Thionylchlorid (Sdp. 78° C) übergossen. Durch gelindes Anwärmen unterstützt man die Reaktion, die mit der in wenigen Minuten bis höchstens einer Stunde erfolgten vollständigen Auflösung der Substanz in dem an den senkrecht gestellten Rohrwänden stets wieder kondensierten $SOCl_2$ beendet ist. Durch Verstärken der Hitze wird nun vorsichtig der größte Teil des überschüssigen Thionylchlorids verjagt, das Rohr oberhalb der Verengung abgesprengt und mit der Pumpe verbunden. Der Rest des Thionylchlorids wird, indem man das Rohr im Wasserbade erwärmt, leicht durch Absaugen vollständig entfernt und in der Röhre bleibt das reine Chlorid zurück.“.

Mit Säurechloriden werden z. B. die Ester des Tetrachlorhydrochinons $C_6Cl_4(OH)_2$ hergestellt, die sich nach Bouveault[2]) besonders gut zur Identifizierung von Fettsäuren eignen. Man erhitzt mit überschüssigem Säurechlorid am Rückflußkühler. Es entstehen Di- oder Monosäureester der Formeln $C_6Cl_4(OCOR)_2$ und $C_6Cl_4(OCOR)(OH)$. Die Monoester werden von den Diestern durch verdünntes Alkali getrennt. Die Diester lassen sich aus siedendem Alkohol kristallisieren und durch weingeistige Kalilauge wieder in die Komponenten spalten.

2. Ueberführung in Ketone. Man dampft die Säure mit überschüssigem Barium- oder Calciumcarbonat zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand eventuell im Vakuum. $(RCOO)_2Ba = BaCO_3 + RCOR$.

Ueber den Nachweis der entstandenen Ketone siehe S. 151. Zum vorläufigen Nachweis läßt man die Dämpfe auf Papier einwirken, das mit Vanillin-Salzsäure oder Nitroprussidnatrium befeuchtet ist (siehe S. 155 u. 156).

Die Reaktion läßt sich bei den Fettsäuren in weitgehendem Maßstab anwenden. Formiat allein liefert Formaldehyd; Mischung von Formiat und anderen fettsauren Salzen deren Aldehyde.

Ferner lassen sich Ketone erhalten, indem man die Fettsäuren selbst bei höheren Temperaturen über wasserfreie Thorerde leitet (Senderens) oder über Tonerde.

3. Ueberführung in Aldehyde. Sie erfolgt a) durch Erhitzen des Bariumsalzes der Säure mit ameisensaurem Barium (siehe oben). $(RCOO)_2Ba + (HCOO)_2Ba = 2R.CHO + 2BaCO_3$. b) In manchen Fällen ist es möglich, die Säure direkt durch Natriumamalgam zu reduzieren (vgl. Benzoësäure), auch durch Magnesium (siehe Ameisensäure).

[1]) Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsvermittlung organischer Verbindungen (1903), S. 349.

[2]) Bouveault, Jahresber. d. Pharm. 35 (1900) 272.

4. Ueberführung in Amide, Anilide, Toluidide.

a) Säureamide stellt man entweder aus den Chloriden dar, die man direkt zu dem in Kältemischung gekühlten 30%igen Ammoniak tröpfeln läßt (man kann auch in die ätherische Lösung des Chlorids Ammoniak einleiten) oder aber man setzt die Ester mit Ammoniak um.

b) Anilide erhält man entweder, indem man Säuren und Anilin erhitzt oder durch Einwirkung der Säurechloride auf Anilin.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Säure}}{RCOOH} = H_2O + \underset{\text{Anilid}}{C_6H_5NH.(RCO)}$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Säurechlorid}}{RCOCl} = HCl + \underset{\text{Anilid.}}{C_6H_5NH.(RCO)}$$

c) Toluidide stellt man nach Petersen-Scudder[1]) dar, indem man die Salze[2]) oder bei Säuren, die fest sind oder hohen Siedepunkt besitzen, diese selbst mit Toluidin und Salzsäure erhitzt. Letztere ist bei Säuren, die leicht Anhydride bilden, entbehrlich. 0,4 g des Salzes (Alkali- oder Erdalkalisalz) erhitzt man mit 1—1,2 g p-Toluidin und 0,3—0,4 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in einem in die Oeffnung einer Asbestplatte eingehängten Reagenzglas derart ungefähr 1 Stunde lang, daß die Toluidindämpfe sich in halber Höhe des Röhrchens kondensieren. Das Toluidid wird aus Benzol oder Petroläther umkristallisiert.

A. Einwertige einbasische Säuren.

I. Gesättigte aliphatische Säuren (Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$).

Die niedersten Glieder dieser Gruppe sind Flüssigkeiten, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen; von den Valeriansäuren ab sind sie in Wasser schwer löslich, die höchsten Glieder (etwa von der Myristinsäure an) praktisch unlöslich. Die wasserlöslichen Fettsäuren können von der Propionsäure an durch Chlorcalcium ausgesalzen werden. Die höheren Glieder fühlen sich fettig an.

Die niederen Glieder sind unzersetzt destillierbar, die höchsten, soweit es bei ihnen überhaupt noch gelingt, mit überhitztem Wasserdampf oder noch besser im hohen Vakuum. Die mit Wasserdampf leicht flüchtigen (bis zur Caprinsäure inkl.) werden gewöhnlich, besonders in der Fettchemie, als flüchtige Fettsäuren bezeichnet, doch können auch höhere Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, mit überdestillieren.

---

[1]) Petersen-Scudder, Journ. Americ. chem. soc. 29, 511.

[2]) Bei flüchtigen Säuren kann man die nötige Menge des Salzes so erhalten, daß man die Säure in eine mit Phenolphthalein versetzte Lösung von 0,12—0,14 g Aetznatron bis zu deren Entfärbung destilliert und dann diese Flüssigkeit zur Trockene verdampft.

In engem Zusammenhang mit ihrer Flüchtigkeit steht der Geruch der Fettsäuren. Die niedersten riechen stechend, die mittleren zwar nicht mehr stechend, aber eigentümlich unangenehm (Geruch nach ranzigen Fetten, Schweiß usw.).

In Alkohol u. dgl. sowie Kohlenwasserstoffen sind die Fettsäuren meist leicht löslich, obgleich auch hier die höheren Glieder zum Teil geringere Löslichkeit zeigen können, z. B. Arachinsäure in Weingeist.

Die Alkaliverbindungen der Fettsäuren sind wasserlöslich, erleiden aber schon von den Formiaten ab hydrolytische Spaltung, die bei den höheren Gliedern zur Abscheidung unlöslicher Fettsäuren führt.

Die Alkalisalze der höheren Fettsäuren (etwa von der Laurinsäure ab) haben den Charakter von Seifen, d. h. ihre stark hydrolytisch gespaltenen und deshalb alkalisch reagierenden wäßrigen Lösungen besitzen den Charakter kolloidaler Flüssigkeiten, schäumen beim Schütteln oder Durchblasen von Gasen und besitzen reinigende Eigenschaften.

Die Alkaliverbindungen können von der Laurinsäure an leicht ausgesalzen werden, schwer nur die der Capryl- und Caprinsäure; bei capronsaurem Alkali findet eine Ausscheidung bei Vermischen der Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung nicht mehr statt (R. Cohn)[1].

Die Erdalkali- und Bleisalze der höheren Fettsäuren sind im Gegensatz zu denen der niederen Fettsäuren nicht mehr in Wasser löslich.

Trennung organischer Säuren durch partielle Veresterung siehe Sudborough und Thomas, Journ. of the chemical society **99**, 2307 und Zeitschr. f. analyt. Chemie **52** (1913), 53.

Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Ameisensäure	$HCOOH$	+ 8,35°; 8,6°	100,8°	1,2256 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$
Essigsäure	CH_3COOH	+ 16,6°	117,9°; 118,1°	1,0543 $\left(\frac{16^0}{4^0}\right)$
Propionsäure	C_2H_5COOH	— 22°; — 36,5°	140,7°	0,9985 $\left(\frac{14^0}{4^0}\right)$
n-Buttersäure	$CH_3(CH_2)_2COOH$	— 7,9°	162,3°; 163,5°	0,9590 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Isobuttersäure	$(CH_3)_2 . CH . COOH$	— 79°	154°; 155,5°	0,9487 $\left(\frac{19,8^0}{4^0}\right)$
n-Valeriansäure	$CH_3(CH_2)_3COOH$	— 58,5°; — 18—20°	185,5°; 186-186,4°	0,9415 (20°)

[1]) R. Cohn, Chem.-Ztg. **31** (1907) 855.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Isovaleriansäure	$(CH_3)_2 . CH . CH_2COOH$	− 51°	176,7°; 176,3°	0,9309 (17,5°)
Methyläthylessigsäure	$(CH_3) . (C_2H_5)CH . COOH$	—	173—174°	0,938 $\left(\frac{20^0}{20^0}\right)$
Trimethylessigsäure	$(CH_3)_3 . C . COOH$	+ 35,5°	163,8°	—
Methyläthylpropionsäure	$(CH_3)(C_2H_5) . CH . CH_2COOH$	—	196—198° (770 mm)	0,930 (15°)
n-Capronsäure	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−8°; −5,2° − 1,5°	205° 202—203° (770 mm)	0,924 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Isocapronsäure	$(CH_3)_2CH . (CH_2)_2COOH$	− 35°	207,7°	—
n-Oenanthylsäure	$CH_3(CH_2)_5COOH$	− 10,5°	222—223°	0,9186 $\left(\frac{17,2^0}{4^0}\right)$
n-Caprylsäure	$CH_3(CH_2)_6COOH$	+ 16,5°	236—237°	0,9100 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Pelargonsäure	$CH_3(CH_2)_7COOH$	+ 12,5°	253—254°	0,9065 (17,5°)
n-Caprinsäure	$CH_3(CH_2)_8COOH$	+ 31,4°; 30°	268—270°	0,8858 $\left(\frac{40^0}{4^0}\right)$
Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	+ 43,6°	225° (100 mm)	0,883 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Ficocerylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	+ 57°	—	—
Myristinsäure	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	+ 53,8°	250,5° (100 mm)	0,8622 $\left(\frac{53,8^0}{4^0}\right)$
Lactarsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	+69,5–70°	—	—
Palmitinsäure	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	+ 62,6°	271,5° (100 mm)	0,8527 $\left(\frac{62^0}{4^0}\right)$
Margarinsäure	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	+ 60,5° 59,9–60°	280,5° (100 mm); 143,6° (0 mm)	—
Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	+ 69,3°	291° (100 mm)	0,8454 $\left(\frac{69,2^0}{4^0}\right)$
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 77°		
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	+ 82–84°		
Lignocerinsäure		+ 80 bis 80,5°		
Carnaubasäure	$C_{24}H_{48}O_2$	+ 72,5°		
Gingkosäure		+ 35°		
Pisangcerylsäure [1]		+ 71°		
Hyänasäure	$C_{25}H_{50}O_2$	+ 77,5°		
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	82,5°; + 77,8°		
Geocerinsäure	$C_{28}H_{56}O_2$	+ 82°		
Montansäure	$C_{28}H_{56}O_2$	+ 86°		
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	+ 88°; + 91°		
Psyllostearylsäure	$C_{33}H_{66}O_2$	+ 94–95°		

[1]) Pisangcerylsäure ist wahrscheinlich mit Carnaubasäure identisch (H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. **34** (1913) 1113; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1459).

Molekulargewichte und Silbergehalt der Silbersalze gesättigter Fettsäuren.

Silbersalz der	Formel	Molekular-gewicht	Silbergehalt %
Ameisensäure	$Ag(CHO_2)$	152,89	70,56
Essigsäure	$Ag(C_2H_3O_2)$	166,90	64,64
Propionsäure	$Ag(C_3H_5O_2)$	180,92	59,63
Buttersäure	$Ag(C_4H_7O_2)$	194,94	55,34
Baldriansäure	$Ag(C_5H_9O_2)$	208,95	51,63
Capronsäure	$Ag(C_6H_{11}O_2)$	222,97	48,38
Heptylsäure	$Ag(C_7H_{13}O_2)$	236,98	45,52
Caprylsäure	$Ag(C_8H_{15}O_2)$	251,00	42,98
Pelargonsäure	$Ag(C_9H_{17}O_2)$	265,02	40,71
Caprinsäure	$Ag(C_{10}H_{19}O_2)$	279,03	38,66
Laurinsäure	$Ag(C_{12}H_{23}O_2)$	307,06	35,13
Ficocerylsäure	$Ag(C_{13}H_{25}O_2)$	321,08	33,59
Myristinsäure	$Ag(C_{14}H_{27}O_2)$	335,10	32,19
Lactarsäure	$Ag(C_{15}H_{29}O_2)$	349,11	30,90
Palmitinsäure	$Ag(C_{16}H_{31}O_2)$	363,13	29,71
Margarinsäure	$Ag(C_{17}H_{33}O_2)$	377,14	28,61
Stearinsäure	$Ag(C_{18}H_{35}O_2)$	391,16	27,58
Arachinsäure	$Ag(C_{20}H_{39}O_2)$	419,19	25,84
Behensäure	$Ag(C_{22}H_{43}O_2)$	447,22	24,12
Lignocerinsäure	$Ag(C_{24}H_{47}O_2)$	475,26	22,70
Hyänasäure	$Ag(C_{25}H_{49}O_2)$	489,27	22,04
Cerotinsäure	$Ag(C_{26}H_{51}O_2)$	503,29	21,43
	$Ag(C_{27}H_{53}O_2)$	517,30	20,85
Geocerinsäure	$Ag(C_{28}H_{55}O_2)$	531,32	20,30
Melissinsäure	$Ag(C_{30}H_{59}O_2)$	559,35	19,29
Phyllostearylsäure	$Ag(C_{33}H_{65}O_2)$	601,40	17,93

Trennung der gesättigten Fettsäuren voneinander.

a) Die Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Säuren (vgl. dazu S. 271) erfolgt naturgemäß durch Destillation mit Wasserdampf.

b) Trennung der flüchtigen Säuren voneinander.

1. Durch fraktionierte Destillation. Nach Fitz[1]) geht, wenn man ein Gemenge flüchtiger Säuren mit Wasser destilliert, die Säure mit höherem Molekulargewicht zuerst ins Destillat. Man destilliert aus einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr geht; die durch die andere gehende Röhre wird mit dem Kühler verbunden. Man fängt die einzelnen Fraktionen in Meßgefäßen auf und ersetzt jeweils das abdestillierte Wasser. Die Fraktionen wählt man am zweckmäßigsten so, daß jede folgende doppelt so groß ist als die unmittelbar vorhergehende[2]).

[1]) Fitz. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11** (1878) 46.

[2]) Ueber das Gesetz der Wasserdampfdestillation organischer Säuren siehe A. Stein, Journal f. prakt. Chemie [2] 88 (1913) 83. Danach ist Propionsäure flüchtiger als Essigsäure, Isobuttersäure flüchtiger als n-Buttersäure.

2. Durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Die mit Ammoniak neutralisierte, mit Wasser genügend verdünnte Lösung wird unter starkem Umrühren mit kleinen Mengen Silbernitratlösung versetzt. Die Ausscheidung erfolgt so, daß das Ag-Salz der höheren Säure vor dem der niederen fällt. Man bestimmt von jeder Fraktion den Silbergehalt und reinigt die nicht einheitlichen Salze entweder durch Umkristallisieren oder durch nochmalige fraktionierte Fällung, nachdem man die Fettsäuren durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt hat.

Destilliert man nach Duclaux[1]) ein bestimmtes Volumen einer verdünnten Lösung von Fettsäuren und titriert gleiche aufeinanderfolgende Mengen des Destillats mit Kalkwasser, so findet man, daß die in jeder Portion enthaltene Menge dieser Körper mit fortschreitender Destillation zu- oder abnimmt, und zwar nach einem für jeden Körper charakteristischen Gesetz: Die in den ersten Partien des Destillats übergehenden Mengen eines Körpers sind im allgemeinen um so größer, der Körper also desto flüchtiger, je größer sein Aequivalentgewicht und sein Siedepunkt in reinem Zustand ist. Sind zwei oder mehrere Körper gemischt, so verhält sich jeder so, als ob er allein wäre.

Nimmt der Säuregehalt in jedem Anteil der fortgesetzten Destillation zu, so handelt es sich um Ameisen- oder Essigsäure, nimmt er ebenso ab, um höhere Säuren als Propionsäure, nimmt er erst ab und dann zu, so handelt es sich um ein Gemisch dieser Körper. Aus dem Gang der erhaltenen Zahlen kann man ermitteln, um welche Säure es sich handelt.

c) Nachweis und Trennung flüchtiger Fettsäuren nach H. Agulhon[2]).

Man versetzt 2 ccm einer gegenüber Phenolphthalein neutralen Lösung des Natriumsalzes einer Fettsäure mit nicht mehr Kupfersulfat oder Eisenchlorid, als zur Bildung eines neutralen Salzes nötig. Schüttelt man dann mit verschiedenen Lösungsmitteln, so beobachtet man folgendes:

Kupferformiat und -acetat können durch Essigäther, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Toluol nicht ausgeschüttelt werden; das Propionat mit Essigäther zum geringen Teil, von den anderen nicht. Das Butyrat geht unter Entfärbung der wäßrigen Flüssigkeit

---

[1]) Duclaux, Annales scientifiques de l'école normale sup. II (1865) 249; Ann. chim. phys. [5] **14** (1878) 305; [6] 8 (1886) 542.

[2]) Agulhon, Bull. soc. chim. France [4] **13** (1913) 404; Chem. Zentralbl. **1913** II, 86.

mit blauer Farbe in Essigäther, Aether, Chloroform und Amylalkohol über, nicht in die anderen Flüssigkeiten bei Konzentration unter 2%.

Valerianat und Capronat werden von sämtlichen Lösungsmitteln völlig aufgenommen.

Nimmt man Eisenchlorid, so entsteht bei Ameisen-, Essig- und Propionsäure rote Färbung, bei Butter-, Baldrian- und Capronsäure ziegelroter Niederschlag. Formiat und Acetat können mit keinem der genannten Lösungsmittel ausgeschüttelt werden; das Propionat wenig durch Benzol, mehr durch Chloroform, Essigäther und Aether, das Butyrat von Essigäther, Chloroform und Aether völlig, von Benzol teilweise; das Valerianat geht in alle genannten Flüssigkeiten.

d) Trennung der nichtflüchtigen Fettsäuren voneinander.

1. Durch fraktionierte Fällung der kaltgesättigten weingeistigen Lösung der Säuren mit Magnesium-, Barium- oder Bleiacetat, die man ebenfalls in weingeistiger Lösung anwendet (Heintz, Pebal)[1]. Die Niederschläge werden wieder zersetzt, etwa durch Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist, und dann wieder in derselben Weise fraktioniert gefällt. Diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die einzelnen Fraktionen sich als genügend rein erweisen.

Beim jeweiligen Lösen der Säuren in Alkohol darf wegen der Möglichkeit der Veresterung nicht unnötig erwärmt werden.

2. Durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum (Krafft)[2].

3. Durch Veresterung und fraktionierte Destillation der Ester (Holland)[3].

Man kocht die Säuren 30 Minuten mit der gleichen Menge Weingeist und $^1/_{10}$ ihres Gewichtes konzentrierter Salzsäure (vgl. auch S. 269) und destilliert. Die Fraktionen werden mit Kalilauge bei Gegenwart von Glyzerin verseift.

Trennung der Fettsäuren von Harzsäuren.

Verfahren von Twitchell[4]. Beruht darauf, daß bei Einleiten von HCl-Gas in eine absolut-alkoholische Lösung von Fett- und

---

[1]) Heintz, Journ. f. prakt. Chem. **66** (1855) 1; Pebal, Ann. Chem. **91** (1854) 138.

[2]) Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **22** (1889) 816; **29** (1896) 1316. Einen hierfür geeigneten Kolben siehe Matthes und Dahle, Archiv der Pharmazie **249** (1911) 628.

[3]) Holland, nach Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1627.

[4]) Twitchell, Journ. soc. chem. ind. **1891**, 804.

Harzsäuren nur die ersteren Ester bilden. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schüttelt man Harzsäuren und Ester mit Petroläther aus. Behandelt man letzteren mit Alkali, so lösen sich die Harzsäuren darin auf, während die Ester im Petroläther bleiben.

Die Methode ist keine quantitative (Lewkowitsch)[1].

Ameisensäure $CH_2O_2 = HCOOH$. Im Tier- und Pflanzenreich. Stechend riechende Flüssigkeit mit brennbaren Dämpfen, die in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar ist. Smp. $+ 8{,}35^0$ ($8{,}6^0$). Sdp. $+ 100{,}8^0$. Spez. Gew. 1,2260 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$.

Die Formiate sind in Wasser fast alle gut löslich. Schwer löslich (in 63 Teilen Wasser von 16^0) ist das Bleiformiat, rhombische Prismen und Nadeln, die man auf Zusatz von Bleiacetat (auch Bleinitrat) zu Ameisensäure oder einem Formiat erhält. Ein Ueberschuß von Bleiacetat wirkt lösend durch Bildung von $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb \begin{matrix}(C_2H_3O_2)\\(CHO_2)\end{matrix}{}^2 + 2H_2O$, einem Doppelsalz von Bleiacetat und Bleiformiat, das in Wasser leicht, in Weingeist wie auch das Bleiformiat selbst unlöslich ist. Auch Zinkformiat ist zum Unterschied von den Zinksalzen der nächsten homologen Fettsäuren in absolutem Alkohol unlöslich.

Formamid $CH_3NO = HCONH_2$. Flüssig. Smp. $+ 1{,}82^0$.

Formanilid $C_7H_7NO = HCO.NH.C_6H_5$. Abgeplattete vierseitige Prismen. Smp. 46^0. Nicht sehr schwer in Wasser löslich.

Formo-p-Toluidid $C_8H_9NO = HCO.NH.C_6H_4CH_3$. Nadeln. Smp. 53^0. Leicht in Wasser löslich.

Reaktionen:

1. Reduktionsreaktionen. Die Ameisensäure ist leicht oxydierbar unter Uebergang in CO_2.

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH} + O = \underset{\text{Kohlensäure.}}{OH-CO-OH} = CO_2 + H_2O$$

Sie wirkt deshalb auf eine Anzahl von Substanzen reduzierend, auch in Salzen. Silbernitrat wird zu metallischem Silber[2], Sublimat zu Calomel, Gold- und Platinsalzlösung zu den Metallen reduziert. Die Reduktionen verlaufen langsam in der Kälte, rasch in der Wärme.

---

[1] Lewkowitsch, Journ. soc. chem. ind. **1893**, 504.

[2] Bei Gegenwart von Salzsäure versagt die Reaktion mit Silbernitrat. Man fällt dann mit einem Ueberschuß von Silberacetatlösung. Das Filtrat von der Chlorsilberfällung ergibt beim Erhitzen die Ausscheidung von metallischem Silber. Vgl. außerdem Sulzer, Zeitschr. f. angew. Chem. **25** (1912) II, 1273.

Man erwärmt deshalb besser. Alkalische Kupferlösung wird nicht reduziert.

2. Ameisensäure kann durch naszierenden Wasserstoff, z. B. aus Magnesium und Schwefelsäure, zu Formaldehyd reduziert werden (Fenton-Sisson)[1]. Ueber den Nachweis des Formaldehyds siehe S. 116. Ausführung der Reaktion siehe S. 279 ff.

3. Dampft man Ameisensäure mit kleinem Ueberschuß von Calciumcarbonat zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand etwa in einem Reagenzglas so, daß man die Dämpfe in wenig Wasser leitet, so gibt das Destillat die Reaktionen des Formaldehyds (Rosenthaler)[2].

4. Mit anorganischen Ferrisalzen geben die Formiate blutrote Färbung, beim Erwärmen Abscheidung eines basischen Salzes.

Die rote Lösung enthält das Kation der Hexaformiatotriferribase $[Fe_3(HCOO)_6](OH)_3$, daneben wahrscheinlich noch das hellgrüne Anion der Hexaformiatoferrisäure $[Fe(HCOO)_6]^{\cdot\cdot}$ (Weinland und Reihlen)[3].

5. Erwärmt man eine Lösung freier Ameisensäure mit 15 Tropfen einer 50%igen Natriumbisulfitlösung, so tritt eine gelbrote Färbung auf (Comanducci)[4]. Tritt mit den Salzen nicht ein. Beruht auf der Bildung von hydroschwefliger Säure (Denigès)[5]. Da hydroschweflige Säure Farbstoffe reduziert, so läßt sich die Reaktion nach Denigès folgendermaßen sehr empfindlich (0,2/1000) gestalten. Eine Lösung der Ameisensäure oder die angesäuerte Lösung eines Formiats wird mit so viel Tropfen wäßriger Methylenblaulösung (1 : 5000) versetzt, als man Kubikzentimeter Ameisensäurelösung genommen hatte. Man erhitzt zum Sieden und schüttelt mit der gleichen Menge Bisulfitlösung (etwa 35%ig) durch. Es tritt dann Entfärbung ein.

6. Ameisensäure zersetzt sich bei Erwärmung mit konzentrierter Schwefelsäure unter Auftreten von Kohlenoxyd $HCOOH = CO + H_2O$. Das Kohlenoxyd kann etwa durch Palladiumchlorür nachgewiesen werden. Man kann dazu nach Curtius und Franzen[6] folgendermaßen verfahren: Das Gemisch von Formiat (oder Ameisensäure) mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt man schwach in einem Oelbad,

---

[1] Fenton u. Sisson, nach Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1379; Bacon, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913) 55.

[2] Rosenthaler, Pharm. Zentralh. **48** (1907) 252.

[3] Weinland u. Reihlen, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **46** (1913) 3144.

[4] Comanducci, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **45** (1906) 535.

[5] Denigès, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **51** (1912) 685.

[6] Curtius u. Franzen, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **45** (1912) 1715.

nachdem man mit einem CO_2-Entwickler und einem Kolben verbunden hat, der eine Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung enthält. Während dem Erhitzen leitet man einen Strom von Kohlensäure durch die Apparatur. Nach Beendigung der Reaktion gibt die Kupferchlorürlösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorürlösung sofort einen kräftigen schwarzen Niederschlag von metallischem Palladium.

Mikrochemie: Besser geeignet als der Bleiniederschlag sind die Ausscheidungen mit den Salzen der Cergruppe. Man fällt aus schwach saurer Lösung (Bindung freier Ameisensäure durch Magnesiumoxyd, Beseitigung freier Mineralsäuren durch Natriumacetat) mit Ceriumnitrat. Hauptform des Cerformiats: Farblose Pentagondodekaeder oder Kugeln mit negativem Polarisationskreuz (Haushofer)[1].

Nachweis der Ameisensäure neben anderen Verbindungen.

In dem aus saurer Flüssigkeit erhaltenen Destillat wird man zunächst die Reduktionsreaktionen als Vorproben anstellen. Von diesen ist die sicherste die Reduktion des Quecksilberchlorids; doch sind auch hier noch Irrtümer möglich (durch schweflige Säure, vielleicht auch durch Glyoxalsäure u. dgl.). Man muß zum sicheren Nachweis deshalb unbedingt noch andere Reaktionen heranziehen, so etwa die Reduktion zu Formaldehyd und die mikrochemische Reaktion.

Ueber den Nachweis von Ameisensäure in Fruchtsäften vgl. F. L. Shannon, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 222.

Nachweis von Ameisensäure neben Formaldehyd.

Es kann hierzu sowohl die Reaktion mit Sublimat wie die mit Eisenchlorid verwendet werden, da die Gegenwart des Formaldehyds hierbei nicht stört. Vgl. weiter S. 281.

Nachweis der Ameisensäure neben anderen flüchtigen Säuren.

Da die Reduktionsreaktionen selten ganz einwandfrei sind, die Eisenchloridreaktion auch mit Essigsäure und Propionsäure eintritt, so wählt man am besten die Reduktion zu Formaldehyd, nachdem man sich von dessen Abwesenheit überzeugt hat (vgl. auch S. 281). Man säuert das Destillat mit Schwefelsäure schwach an und setzt Magnesiumfeil-

---

[1]) Haushofer, nach F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie (1911), S. 134.

späne hinzu, so daß eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet[1]. Bei geringen Mengen von Ameisensäure (etwa 0,1 %) muß diese 1 Stunde lang andauern; bei größeren Mengen genügt Einwirkung von 2 bis 5 Minuten. Das Filtrat wird etwa mit Milch und Eisenchloridsalzsäure (siehe S. 281) auf Formaldehyd geprüft (Fenton-Sisson, Bacon)[2].

Nachweis von Ameisensäure und Essigsäure nebeneinander (Bonner)[3].

Man neutralisiert (eventuell nach vorhergehender Destillation) mit geringem Ueberschuß von Calciumcarbonat, dampft, ohne zu filtrieren, zur Trockene und unterwirft den Rückstand der trockenen Destillation. Man prüft das in 1—2 ccm Wasser aufgefangene Destillat einerseits mit Leyscher Rosanilinbisulfitlösung[4] auf Aldehyde, anderseits mit Nitroprussid nach Legal auf Aceton. Fällt letztere Reaktion positiv, die erste negativ aus, dann ist Essigsäure vorhanden[5], sind beide positiv, beide Säuren.

Trennung der Ameisensäure von den nächsten homologen Säuren.

Genaue Methoden sind nicht bekannt. Eine ungefähre Trennung läßt sich dadurch erzielen, daß man mit Bleioxyd unter Beibehaltung schwach saurer Reaktion sättigt und aus dem konzentrierten Filtrat mit Weingeist das Bleiformiat fällt. Besser tut man daran, die Ameisensäure in solchen Fällen dadurch zu beseitigen, daß man sie durch Kochen mit Quecksilberoxyd oder durch kaltes Permanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydiert.

---

[1]) H. Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1913) 389, empfiehlt folgende Ausführungsweise: 10 ccm der neutralen oder schwach sauren Flüssigkeit werden in ein Reagenzglas gegeben; in die Flüssigkeit drückt man etwa 0,5 g Magnesium mittels Glasstab, und zwar verwendet man Magnesiumband in Form einer Spirale oder eines kleinen zusammengewickelten Bündels, das sich federnd an die Reagenzglaswand anlegt und festklemmt. Unter guter Kühlung (Einstellen in kaltes Wasser) fügt man 6 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) tropfenweise innerhalb ca. 15 Minuten hinzu, läßt noch 5 Minuten stehen und prüft 5 ccm der abgegossenen oder filtrierten Flüssigkeit wie oben.

[2]) Fenton-Sisson, Bacon, l. c. S. 278 Anm. 1.

[3]) Bonner, nach Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1364.

[4]) Man nimmt noch besser die Fuchsinlösung nach Denigès.

[5]) Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß die nächsthöheren homologen Säuren sich ganz ähnlich verhalten.

Nachweis von Ameisensäure in Essig oder Essigessenz (Verfahren von Fenton und Sisson in der vom Kaiserlichen Gesundheitsamt vorgeschlagenen Ausführungsform)[1].

„Von 100 ccm Essig bzw. 10fach verdünnter Essigessenz werden nach Zusatz von 10 g Kochsalz und 0,5 g Weinsäure etwa 75 ccm abdestilliert. 5 ccm des durch Umschütteln gemischten Destillats werden sodann mit 2 ccm frischer Milch und 7 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124, die auf 100 ccm 0,2 ccm einer 10%igen Eisenchloridlösung enthält, in einem geräumigen Probierglas erhitzt und 1 Minute lang in lebhaftem Sieden erhalten. Die Gegenwart von Formaldehyd bewirkt Violettfärbung.

Der Rest des für die Prüfung auf Formaldehyd benutzten Destillats (etwa 70 ccm) wird mit 10 ccm Normal-Alkalilauge auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird, wenn die Prüfung auf Formaldehyd positiv ausgefallen war, nach einstündigem Erhitzen auf 130°, im anderen Falle ohne weiteres mit 10 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 aufgenommen und die Lösung in einem kleinen, mit einem Uhrglase zu bedeckenden Kölbchen nach und nach mit 0,5 g Magnesiumspänen versetzt. Nach zweistündiger Einwirkung des Magnesiums werden 5 ccm der Lösung in ein geräumiges Probierglas abgegossen[2]) und in der angegebenen Weise mit Milch und eisenhaltiger Salzsäure auf Formaldehyd geprüft. Färbt sich hierbei die Flüssigkeit oder wenigstens das unmittelbar nach Beendigung des Kochens sich abscheidende Eiweiß deutlich violett, so ist der Nachweis von Ameisensäure erbracht.“

Vgl. dazu S. 280 Anm. 1.

Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3COOH$. Stechend riechende Flüssigkeit mit brennbaren Dämpfen. Smp. + 16,6°. Sdp. 117,9° (118,1 korr.). Spez. Gew. 1,0543 $\left(\frac{16^0}{4^0}\right)$, 1,04922 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Mischbar in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether.

Die meisten Acetate sind in Wasser gut löslich. Schwer löslich sind Silberacetat (1 : 115 Wasser von 10°), perlmutterglänzende Sechsecke und Rauten und Merkuroacetat (1 : 300 Wasser): Blättchen und

---

[1]) Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt (1912), Heft 3: Essig und Essigessenz, S. 16.

[2]) Besser ist es, wenn man den Formaldehyd erst abdestilliert und dann mit dem Destillat obige Reaktion anstellt.

Nadeln, die zu stern- und büschelförmigen Aggregaten zusammentreten und sich beim Kochen zu Merkuriacetat und Quecksilber zersetzen.

Mit Merkuronitrat erhält man also noch aus ziemlich verdünnten Lösungen der Acetate Niederschläge, mit Silbernitrat nur aus konzentrierteren.

Essigsäure ist gegen milde Oxydationsmittel durchaus beständig und wird auch von stärkeren (Chromsäure, Kaliumpermanganat) nur sehr langsam angegriffen (Unterschied von Ameisensäure).

Acetamid $C_2H_5NO = CH_3CO.NH_2$. Hexagonal. Smp. 82—83°. Leicht in Wasser löslich.

Acetanilid $C_8H_9NO = CH_3CO.NH.C_6H_5$. Blätter oder rhombische Tafeln. Smp. 112°. Schwer in Wasser löslich.

Acet-p-Toluidid $C_9H_{11}NO = CH_3CONH.C_6H_4.CH_3$. Monokline Kristalle oder rhombische Nadeln. Smp. 153°. Sehr schwer in Wasser löslich.

Tetrachlorhydrochinondiessigsäureester

$$C_{10}H_6O_4Cl_4 = C_6Cl_4(OCH_3CO)_2.$$

Smp. 245°.

Reaktionen:

1. Mit anorganischen Ferrisalzen blutrote Färbung, die auf der Entstehung des Monoacetats der Hexaacetatotriferribase beruht (Weinland und Gußmann)[1]).

$$3FeCl_3 + 9CH_3COONa + H_2O =$$

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]CH_3COO + 9NaCl + 2CH_3COOH.$$

Beim Erhitzen verschwindet die Rotfärbung unter Abscheidung eines basischen Salzes.

2. Essigätherreaktion. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Weingeist tritt der Geruch nach Essigsäureäthylester auf.

3. Kakodylreaktion. Man erhitzt das trockene Alkalisalz mit Arsenigsäureanhydrid im Reagenzglas. Es entstehen die beiden übelriechenden Verbindungen Kakodyl $As_2(CH_3)_4$ und Kakodyloxyd $As_2(CH_3)_4O$. Letzteres nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 4CH_3COOMe = As_2(CH_3)_4O + 2Me_2CO_3 + 2CO_2.$$

Hat man die freie Säure, so muß man erst neutralisieren und eindampfen. Die Kakodylreaktion ist nur dann für Essigsäure als Geruchsreaktion beweisend, wenn die nächsthöheren Homologen ausgeschlossen sind.

4. Dampft man Essigsäure mit kleinem Ueberschuß von Calcium-

[1]) Weinland u. Gußmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 66 (1910) 157.

carbonat ein und erhitzt den trockenen Rückstand (etwa in einem Reagenzglas) so, daß man die Dämpfe in wenig Wasser leitet, so gibt das Destillat die Reaktionen des Acetons (siehe S. 154) (Rosenthaler)[1].

Mikrochemie: Mit Uranylformiat und Natriumformiat entstehen die Tetraeder des Natrium-Uranylacetats $Na.C_2H_3O_2 . UO_2 . (C_2H_3O_2)_2$ (Behrens)[2]. Auch die Reaktion mit Merkuronitrat (siehe oben) ist verwendbar.

Nachweis von Essigsäure neben Ameisensäure siehe S. 280.

Trennung der Essigsäure von Ameisen-, Propion- und Buttersäure siehe S. 285.

Nachweis von Essigsäureanhydrid in Essigsäure.

Man läßt 100 ccm Essigsäure mit Dichloranilin (ca. 2 g) bei 16° mehrere Stunden stehen. Bei Gegenwart des Anhydrids scheidet sich das Dichloranilid ab (Edwards-Orton)[3].

Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 . CH_2COOH$. Unter anderem im Schweiß und Holzessig.

Stechend riechende Flüssigkeit. Smp. — 22° (— 36,5°). Sdp. 140,7°. Spez. Gew. 0,9995 $\left(\frac{14^0}{4^0}\right)$.

Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, doch (im Gegensatz zu Ameisen- und Essigsäure) aus wäßriger Lösung durch leichtlösliche Salze (z. B. Chlorcalcium) auszusalzen.

Löslichkeit des Silbersalzes (Rauten oder Dendriten) in Wasser 1 : 119, die anderen Salze sind fast alle leicht löslich.

Propionamid $C_3H_7NO = C_2H_5CONH_2$. Blätter. Smp. 79°.

Propionanilid $C_9H_{11}NO = C_2H_5CO.NH.C_6H_5$. Blättchen. Smp. 105°. Schwer in Wasser löslich.

Propion-p-toluidid $C_{10}H_{13}NO = C_2H_5CO . NH . C_6H_4 . CH_3$. Kristalle. Smp. 126°.

Tetrachlorhydrochinondipropionsäureester $C_{12}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(OC_2H_5CO)_2$. Smp. 160°.

Die Reaktionen, auch die gegen Ferrisalz und Arsentrioxyd, sind denen der Essigsäure analog.

---

[1]) Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 292.
[2]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse, Org. T., H. IV, 24.
[3]) Edwards-Orton, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 51 (1912) 689.

Mikrochemie: Mit Bariumacetat erhält man das Bariumpropionat $Ba(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ in oktaederähnlichen Kristallen (Behrens).

Trennung der Propionsäure von Homologen.

Man dampft mit überschüssigem Bleioxyd auf dem Wasserbad ein und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus. Beim Kochen des Filtrats fällt das Salz $3Pb(C_3H_5O_2)_2 . 4PbO$ aus. Man filtriert heiß ab, da es sich beim Erkalten wieder löst.

n-Buttersäure $C_4H_8O_2 = CH_3(CH_2)_2COOH$. In manchen Oelen, besonders in der Butter (vorwiegend als Glyzerid). Flüssigkeit, die verdünnt nach ranziger Butter riecht. Smp. — 7,9°. E. — 19°. Sdp. 162,3° (163,5° korr.). Spez. Gew. 0,9590 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} = 1{,}39906$.

Mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether; kann aus der wäßrigen Lösung durch Chlorcalcium ausgesalzen werden.

Von den Salzen sind analytisch wichtig das Calcium- und das Silbersalz; schwer löslich auch das Merkurosalz. Das Natriumbutyrat unterscheidet sich von dem Propionat durch leichte Löslichkeit in Amylalkohol.

$Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$. Rhombische Blättchen oder Prismen, die bei 65—80° in Wasser weniger löslich sind als bei gewöhnlicher Temperatur. Eine bei 20° gesättigte Lösung scheidet deshalb beim Erhitzen einen Teil des Gelösten ab. Beim Erkalten findet Wiederauflösung statt.

$Ag(C_4H_7O_2)$. Monokline Prismen oder Nadeln. Löslich bei 20° in ca. 200 Teilen Wasser.

n-Butyramid $C_4H_9NO = C_3H_7CO . NH_2$. Tafeln. Smp. 115°. Leicht in Wasser löslich.

n-Butyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_3H_7CO . NH . C_6H_5$. Blättchen. Smp. 90°. Unlöslich in Wasser.

Tetrachlorhydrochinondibuttersäureester $C_{14}H_{14}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(O . C_3H_7CO)_2$. Smp. 137°.

Reaktion: Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Weingeist (oder Kaliumäthylsulfat) tritt der ananasähnliche Geruch von Buttersäureäthylester auf.

Mikrochemie: Brauchbar das Silbersalz (siehe oben) und das Kupfersalz (gestreckte Sechsecke oder Rauten), das man aus Calciumbutyrat und Kupfernitrat am besten unter Zusatz von etwas Weingeist erhält (Behrens).

Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure nach Haberland[1]).

Die Flüssigkeit, welche die vier freien Säuren enthält (eventuell die mit Hilfe von Phosphorsäure gewonnenen Destillate), dampft man mit Bleioxyd zur Trockene ein, löst den Rückstand in kaltem Wasser und erhitzt. Niederschlag: Basisches Bleisalz der Propionsäure. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure entbleit, das vom Bleisulfat Abfiltrierte mit Zinkoxyd zur Trockene gedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Ungelöst: Neben schwefelsaurem Zink das Zinksalz der Ameisensäure, welche man durch Destillation des Rückstands mit Phosphorsäure gewinnt.

In absolutem Alkohol lösen sich die Zinksalze der Essig- und Buttersäure. Man dampft die Lösung zur Trockene, destilliert die Säuren mit Phosphorsäure ab, führt mit Silbercarbonat in die Silbersalze über und trennt diese durch ihre verschiedene Löslichkeit.

Nach Schütz[2]) verflüchtigt sich beim Abdampfen der Säuren sowohl mit Zink- als mit Bleioxyd der größte Teil der Säuren, besonders Essig- und Buttersäure.

Iso-Buttersäure $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH.COOH$. Unter anderem im Johannisbrot, Crotonöl und Römisch-Kamillenöl.

Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie die n-Buttersäure. Smp. -79^0. E. -47^0. Sdp. $154,3^0$ (155^0). Spez. Gew. 0,9487 $\left(\frac{19,8^0}{4^0}\right)$, 0,96819 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$.

Von der n-Buttersäure unterscheidet sie sich schon dadurch, daß sie nicht mehr mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Löslich in 5 Teilen Wasser von 20^0.

Die Isobutyrate sind im allgemeinen leichter löslich als die n-Butyrate.

Analytisch wichtige Salze:

$Ca(C_4H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Monokline Prismen, die in kaltem Wasser (2,8 Teile von 18^0) schwerer löslich sind als in heißem (Unterschied vom n-Butyrat).

$Ag(C_4H_7O_2)$. Tafelförmige Blättchen. Löslich in 108 Teilen Wasser (16^0).

---

[1]) Haberland, Zeitschr. f. anal. Chem. **38** (1899) 217.

[2]) Schütz, Zeitschr. f. anal. Chem. **39** (1900) 17.

Isobutyramid $C_4H_9NO = C_3H_7CO . NH_2$. Smp. 128—129°. Leicht in Wasser löslich.

Isobutyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_3H_7CO . NH . C_6H_5$. Prismen (aus Wasser). Smp. 105°. Leicht in heißem Wasser löslich.

Isobutyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7CO . NH . C_6H_4 . CH_3$. Blätter (aus Benzol). Smp. 109°.

Nachweis als Zinksalz der Oxyisobuttersäure siehe im folgenden.

Nachweis der Isobuttersäure neben n-Buttersäure nach R. Meyer[1]).

Die auf 100° erhitzte, mit großem Ueberschuß von Alkali versetzte Lösung wird mit Kaliumpermanganat in kleinen Mengen bis zur dauernden Grünfärbung versetzt und diese mit etwas Alkohol beseitigt. Dadurch wird die n-Buttersäure zum Teil zerstört, die Isobuttersäure aber in Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH)COOH$ übergeführt. Das Filtrat vom Manganschlamm neutralisiert man mit Schwefelsäure, konzentriert möglichst und fällt mit Zinksulfat das Zinksalz

$$Zn[(CH_3)_2 . C(OH) . COO]_2 + 2 H_2O$$

(mikroskopische sechsseitige Blättchen).

Oder man säuert mit Schwefelsäure an, äthert aus und kocht die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Flüssigkeit mit Zinkcarbonat und wenig Wasser, worauf man aus dem Filtrat beim Erkalten ebenfalls das Zinksalz der Oxyisobuttersäure erhält. Aus dem Zinksalz kann man durch Zersetzen mit Säure und nochmaliges Ausäthern die Oxyisobuttersäure erhalten. Nach Hutzler und V. Meyer tut man jedoch gut daran, die freie Säure zuerst von Oxalsäure durch Chlorcalcium (am besten unter Neutralisation) zu befreien, um dann nach nochmaligem Ansäuern durch Ausäthern nochmals die Säure zu gewinnen.

Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C . (OH) . COOH$. Konzentrisch gruppierte, leicht sublimierbare Nadeln. Smp. (der völlig trockenen Säure) 78—79°.

n-Valeriansäure $C_5H_{10}O_2 = CH_3(CH_2)_3COOH$. Unter anderem im Holzesssig und Braunkohlenteer.

Buttersäureähnlich riechende Flüssigkeit. Smp. — 58,5° (— 18 bis — 20°). Sdp. 185,5° (186—186,4°). Spez. Gew. 0,9415 (20°).

Löslich in 27 Teilen Wasser von 16°.

Das Natriumsalz der Isovaleriansäure ist in Aceton beträchtlich

---

[1]) R. Meyer, Ann. Chem. **219** (1883) 240.

leichter löslich als die Natriumsalze der Propion- und Buttersäure (Holzmann)[1].

$Ca(C_4H_9CO_2)_2 + H_2O$. Blättchen, die bei 60—70° am schwersten in Wasser löslich sind.

$Ag(C_4H_9CO_2)$. Kleine Blättchen. Löslich in 440 Teilen Wasser (15°).

n-Valeramid $C_5H_{11}NO = C_4H_9CONH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. Smp. 114—116°. Leicht in Wasser löslich.

n-Valeranilid $C_{11}H_{15}NO = C_4H_9CONH.C_6H_5$. Monokline Prismen. Smp. 64—65° (aus Aether + Petroläther).

n-Valer-p-toluidid $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9CONH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 72°.

Iso-Valeriansäure $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.COOH$. Unter anderem in Baldrian- und Engelwurzel.

Baldrianähnlich und nach faulem Käse riechende Flüssigkeit.

Smp. — 51°. Sdp. 176,7° (176,3° korr.). E. — 38°. Spez. Gew. 0,9309 (17,5°).

Löslich in 23,6 Teilen Wasser (20°).

$Ca(C_4H_9CO_2)_2 + 3H_2O$. Nadelförmige Kristalle.

$Ag(C_4H_9CO_2)$. Blättchen. Löslich in 540 Teilen Wasser (20,5°).

$Zn(C_4H_9CO_2)_2 + 2H_2O$. Glänzendweiße, fettig anzufühlende Blätter, deren wäßrige Lösung beim Kochen basisches unlösliches Salz abscheidet.

Isovaleramid $C_5H_{11}NO = C_4H_9CONH_2$. Smp. 127—129°.

Isovaleranilid $C_{11}H_{15}NO = C_4H_9CONH.C_6H_5$. Blättchen. Smp. 109 bis 111°. Wenig löslich in siedendem Wasser.

Isovaler-p-toluidid $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9CONH.C_6H_4.CH_3$. Flache Nadeln. Smp. 110°.

Mikrochemie: Außer dem Zinksalz das Kupfersalz $Cu(C_5H_9O_2)_2$; aus der Säure mit Kupferacetat. Dunkelgrün. Besonders charakteristisch rechteckige Täfelchen und Prismen auch in schiefgekreuzten Zwillingen, Drillingen und kugeligen Aggregaten (Behrens).

Trennung der Isovaleriansäure von Essigsäure nach Chapman[2]).

Die Lösung wird nach Neutralisation mit Natronlauge im Vakuum eingedampft und der Rückstand nach kurzem Trocknen (im Luftbad) bei 100° mit einem Gemisch von 99,5 % Aceton und 0,5 % Wasser extrahiert. Man filtriert heiß (nach Chapman durch einen Trichter,

---

[1]) Holzmann, Arch. d. Pharm. **236** (1898) 433.

[2]) Chapman, nach Chem. Zentralbl. **1899** I, 1298; Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 521.

der über etwas Glaswolle eine dünne Lage Asbest enthält) und wäscht zweimal nach. Das Isovalerianat geht in Lösung, das Acetat bleibt ungelöst.

Methyl-Aethyl-Essigsäure $C_5H_{10}O_2 = {C_2H_5 \atop CH_3}>CH . COOH$.

Unter anderem in Wurzeln und Früchten der Engelwurz und im Champacablütenöl.

Baldrianähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 173—174°. Spez. Gew. 0,938 $\left(\frac{20^0}{20^0}\right)$. Wenn optisch aktiv $[\alpha]_D = \pm 17{,}85^0$.

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ (auch mit 3 und $1H_2O$). Nadeln oder fettglänzende Schuppen, die in heißem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

$Ag(C_5H_9O_2)$. Federförmige dünne Blättchen. Die d-Form in ca. 125 Teilen Wasser löslich.

Methyläthylacetamid $C_5H_{11}NO = C_4H_9CONH_2$. Kristalle. Smp. 112°.

Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3C . COOH$.

Farblose Blättchen. Smp. + 35,5°. Sdp. 163,8°. Löslich in 45 Teilen Wasser (20°).

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$. Prismen.

$Zn(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich. Kann durch Versetzen der Lösung der Alkalisalze mit Zinksulfat ausgefällt werden. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung gelatiniert durch Abscheidung basischen Salzes beim Erwärmen. Beim Erkalten tritt wieder Verflüssigung ein.

n-Capronsäure $C_6H_{12}O_2 = CH_3 . (CH_2)_4COOH$. Unter anderem im Heracleumöl (als Oktylester) und im Fruchtfleisch von Gingko biloba.

Schweißähnlich riechende, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit. Smp. — 8° (— 5,2°, — 1°). Sdp. 202—203° (770 mm); 205°. Spez. Gew. 0,924 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} = 1{,}41635$.

$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Löslich in ca. 40 Teilen Wasser.

$Zn(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Wird durch Eingießen der Säure in eine Lösung von Zinkacetat kristallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure). Rhombische Blättchen. Löslich in ca. 95 Teilen Wasser.

$Ag(C_6H_{11}O_2)$. Amorph. In ca. 1250 Teilen Wasser löslich.

n-Capronamid $C_6H_{13}NO = C_5H_{11}CONH_2$. Kristallinische Blätter. Smp. 100°. Schwer in Wasser löslich.

n-Capronanilid $C_{12}H_{17}NO = C_5H_{11}CO . NH . C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). Smp. 95°.

Mikrochemie: Außer dem Zinksalz noch das Kupfersalz brauchbar: Blaugrüne Tröpfchen, die auf Zusatz von Weingeist sich in Stäbchen und schiefwinklige Kreuze verwandeln (Behrens).

Isocapronsäure $C_6H_{12}O_2 = {CH_3 \atop CH_3}{>}CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$. In der Butter (als Glyzerid).

Oelige Flüssigkeit. Smp. — 35°. Sdp. 207,7° (korr.). Oxydation mit Permanganat ergibt Isocaprolacton (Smp. 7—8°, Sdp. 207°).

$Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$. Prismen. Löslich in 18,2 Teilen Wasser (21°).

Isocapronamid $C_6H_{13}NO = C_5H_{11}CONH_2$. Smp. 120°.

Methyläthylpropionsäure $C_6H_{12}O_2 = {CH_3 \atop C_2H_5}{>}CH . CH_2COOH$. Entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß.

Flüssig. Sdp. 196—198° (770 mm). Spez. Gew. 0,930 (15°). $[\alpha]_{D_{17}} = + 8{,}98°$ (21,4%ige Lösung in Ligroin).

$C_6H_{11}O_2Ag$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Das Salz der aktiven Säure ist schwerer löslich als das der razemischen.

Oenanthylsäure (Oenanthsäure, n-Heptylsäure)

$$C_7H_{14}O_2 = CH_3(CH_2)_5 \,.\, COOH.$$

Im Kalmusöl; in Fuselölen.

Oelige, in Wasser kaum lösliche, talgartig riechende Flüssigkeit. Smp. — 10,5°. Sdp. 222—223°. Spez. Gew. 0,9186 $\left(\frac{17{,}2°}{4°}\right)$.

Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydiert.

$Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln oder rechtwinklige Tafeln. In ca. 100 Teilen Wasser von 8° löslich.

$Zn(C_7H_{13}O_2)_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Rechtwinklige gezonte Blättchen. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem absolutem Alkohol.

$Ag(C_7H_{13}O_2)$. Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in 2000 Teilen Wasser.

$Pb(C_7H_{13}O_2)_2$. Löslich in 417 ccm Aether und 5000 Teilen Petroläther (20°).

Oenanthylsäureamid $C_7H_{15}NO = C_6H_{13}CO . NH_2$. Monokline Säulen. Smp. 95° (93—94°).

Oenanthanilid $C_{13}H_{19}NO = C_6H_{13}CO . NH . C_6H_5$. Nadeln (aus Ligroin). Smp. 70—71°.

Oenanthyl-p-toluidid $C_{14}H_{21}NO = C_6H_{13}CO . NH . C_6H_4 . CH_3$. Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Smp. 78—79°.

Mikrochemie: Zinksalz siehe oben.

n-Caprylsäure $C_8H_{16}O_2 = CH_3(CH_2)_6COOH$. Verestert in Butter, Kokosfett, Fuselölen.

Schweißartig riechende Flüssigkeit. E. 12°. Smp. 16,5°. Sdp. 236—237°. Spez. Gew. 0,9100 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} = 1,42825$. Fast wasserunlöslich.

$Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln oder Blättchen.

$Zn(C_8H_{15}O_2)_2$. Pulveriger Niederschlag und Nädelchen, seltener sechsstrahlige Sterne.

$Ag(C_8H_{15}O_2)$. Käsiger Niederschlag.

$Pb(C_8H_{15}O_2)_2$. Löslich in 1065 ccm Aether (20°), unlöslich in Petroläther.

n-Caprylsäureamid $C_8H_{17}NO = C_7H_{15}CO.NH_2$. Blätter. Smp. 97—98°.

n-Caprylsäureanilid $C_{14}H_{21}NO = C_7H_{15}CO.NH.C_6H_5$. Smp. 57°.

n-Caprylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}NO = C_7H_{15}CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 67°.

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2 = CH_3(CH_2)_7COOH$. Im ätherischen Oel von Pelargonium roseum und im Melassenfuselöl.

Oelige, beim Abkühlen blättrig kristallinisch erstarrende Flüssigkeit.

Smp. 12,5°. Sdp. 253—254°. Spez. Gew. 0,9065 (17,5°), 0,9109 $\left(\frac{17,5^0}{4^0}\right)$.

$Ca(C_9H_{17}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen.

$Ag(C_9H_{17}O_2)$. Flockiger Niederschlag. Sehr schwer in Wasser löslich.

$Pb(C_9H_{17}O_2)_2$. Löslich in 977 ccm Aether (20°), unlöslich in Petroläther.

Pelargonsäureamid $C_9H_{19}NO = C_8H_{17}CONH_2$. Blättchen. Smp. 99° (92—93°).

Pelargonsäureanilid $C_{15}H_{23}NO = C_8H_{17}CO.NH.C_6H_5$. Smp. 57°.

Pelargonsäure-p-toluidid $C_{16}H_{25}NO = C_8H_{17}CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 81°.

n-Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8COOH$. Verestert in der Butter und in Fuselölen.

Feine Nadeln mit schweißähnlichem Geruch, besonders im geschmolzenen Zustand.

Smp. 31,3—31,4° (30°). Sdp. 268—270°. Spez. Gew. 0,8858 $\left(\frac{40^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{40}} = 1,42855$.

$Ca(C_{10}H_{19}O_2)_2$. Nadeln und rechtwinklige Blättchen.

$Zn(C_{10}H_{19}O_2)_2$. Aus heißer, stark verdünnter Lösung in sehr kleinen Nadeln (Behrens).

$Ag(C_{10}H_{19}O_2)$. Aus heißem Wasser in Nadeln.

$Pb(C_{10}H_{19}O_2)_2$. Löslich in 3448 ccm Aether (20°), unlöslich in Petroläther.

Caprinsäureamid $C_{10}H_{21}NO = C_9H_{19}CO.NH_2$. Blättchen (aus Aether). Smp. 108°.

Caprinsäureanilid $C_{16}H_{25}NO = C_9H_{19}CONH.C_6H_5$. Smp. 61°.

Caprinsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}NO = C_9H_{19}CONH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 80°.

Trennung von Capron-, Capryl- und Caprinsäure (J. Gsell)[1].

Man führt die Säuren in die Säurechloride über (siehe S. 269); diese gibt man dann tropfenweise zu einer 10%igen auf 0° abgekühlten Methylaminlösung. Das Methylamid der Caprinsäure scheidet sich aus, die beiden anderen bleiben in Lösung.

Trennung derselben Säuren von den nächsthöheren bis zur Stearinsäure siehe S. 294.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3(CH_2)_{10}COOH$. Als Glyzerid in vielen Fetten, besonders in Lorbeer-, Kokos-, Tangalakfett.

Nadeln (aus Weingeist). Smp. 43,6°. Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht mehr unzersetzt destillierbar. Sdp. 225° (100 mm). Spez. Gew. 0,883 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$, 0,875 $\left(\frac{43,6^0}{4^0}\right)$.

Die Alkalisalze sind aussalzbar, doch sind im Verhältnis zu den Salzen der höheren Fettsäuren dazu sehr große Mengen von Kochsalz nötig (Lewkowitsch).

$Ca(C_{12}H_{23}O_2)_2$. Nädelchen. Smp. 182—183°.

$Ag(C_{12}H_{23}O_2)$. Mikrokristallinisch, in Wasser unlöslich.

Laurinsäureamid $C_{12}H_{25}NO = C_{11}H_{23}CONH_2$. Blättchen. Smp. 110°.

Laurinsäureanilid $C_{18}H_{29}NO = C_{11}H_{23}CONH.C_6H_5$. Federartige Nadeln. Smp. 76,5°.

Laurinsäure-p-toluidid $C_{19}H_{31}NO = C_{11}H_{23}CONH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 82—83°.

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3(CH_2)_{12}COOH$. Als Glyzerid in vielen Fetten, besonders dem der Muskatnuß, im Kokosfett und Butter.

Blättrige Kristalle. Smp. 53,8°. Sdp. 250,5° (100 mm). Spez. Gew. 0,8622 $\left(\frac{53,8^0}{4^0}\right)$.

---

[1]) J. Gsell, Chem.-Ztg. 31 (1907) 100.

Schwer löslich in kaltem Weingeist und Aether.

$Ag(C_{14}H_{27}O_2)$. Amorph.

Myristinsäureamid $C_{14}H_{29}NO = C_{13}H_{27}CO.NH_2$. Nadeln. Smp. 105–107°.
Myristinsäureanilid $C_{20}H_{33}NO = C_{13}H_{27}CONH.C_6H_5$. Nadeln. Smp. 84°.
Myristinsäure-p-toluidid $C_{21}H_{35}NO = C_{13}H_{27}CONHC_6H_4.CH_3$. Smp. 93°.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_{14}COOH$. Als Glyzerid in Fetten weit verbreitet, als Cetylester im Walrat, als Myricylester im Bienenwachs.

Feine Nadelbüschel (aus heißem Alkohol). Smp. 62,6°. Sdp. 390° (bei Fernhaltung von Luft unzersetzt), 268,5° (100 mm). Spez. Gew. 0,8527 $\left(\frac{62^0}{4^0}\right)$.

Unlöslich in Wasser. Löslich in 10,9 Teilen absolutem Alkohol von 20°, in etwa 100 Teilen Weingeist von 94,4% (bei 0°), in 256 Teilen 75%igem (bei 20°) und in 2000 Teilen 50%igem Weingeist (bei 10°). Leicht löslich in siedendem Weingeist und in Aether, schwer in Petroläther.

$Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2$. Schwer löslich in Alkohol.

$Pb(C_{16}H_{31}O_2)_2$. Schwer löslich in Alkohol und Aether (1 Teil in 5400 ccm Aether).

$Ag(C_{16}H_{31}O_2)$. Kleine glänzende Blättchen; entstehen, wenn man die mit Ammoniak versetzte weingeistige Lösung mit weingeistiger Silbernitratlösung versetzt.

Palmitinsäureamid $C_{16}H_{33}NO = C_{15}H_{31}CONH_2$. Smp. 106—107°.
Palmitinsäureanilid $C_{22}H_{37}NO = C_{15}H_{31}CONH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Weingeist). Smp. 90,5°.
Palmitinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{39}NO = C_{15}H_{31}CONH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 96°.

Heptadecylsäure (Margarinsäure, Daturinsäure) $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3(CH_2)_{15}COOH$. Dünne weiße Platten von rhombischem Umriß. Smp. 60,5° (korr.); 59,9—60° (korr.). Spez. Gew. 0,8532 (59,9—60°). Löslich in 87 Teilen absolutem Alkohol von 0°, in 25,9 Teilen von 15°.

$AgC_{17}H_{33}O_2$. Weiße Prismen.

$Zn(C_{17}H_{33}O_2)_2$. Mikroskopische dünne Nadeln (aus Weingeist). Smp. 126,6°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol (15°).

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3(CH_2)_{16}COOH$. Als Glyzerid in den meisten Fetten.

Glänzende Blätter (aus Alkohol). Smp. 69,3°. Sdp. bei 360° (mit geringer Zersetzung); 291° (100 mm). Spez. Gew. 0,8451 $\left(\frac{69,2^0}{4^0}\right)$.

Löslich in 50 Teilen absolutem Alkohol (20°), leichter in heißem; ferner in 645 Teilen 94,4%igem Weingeist von 0°, in 1250 Teilen 50%igem von 23°.

$Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Kaum löslich in Weingeist.

$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Amorph. Schwer löslich in Petroläther und Aether (1 Teil in 6750 ccm Aether). Löslich in heißem Benzol, wird daraus beim Erkalten fast vollständig ausgeschieden.

$Ag(C_{18}H_{35}O_2)$. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Stearinsäureamid $C_{18}H_{37}NO = C_{17}H_{35}CONH_2$. Smp. 108,5—109°.

Stearinsäureanilid $C_{24}H_{41}NO = C_{17}H_{35}CONH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Weingeist). Smp. 93,6°.

Stearinsäure-p-toluidid $C_{25}H_{43}NO = C_{17}H_{35}CONH.C_6H_4.CH_3$. Smp. 98°.

Trennung der Stearin- und Palmitinsäure.

1. Eine Trennung der Stearin- von der Palmitinsäure läßt sich darauf begründen, daß nach Hehner und Mitchell[1]) Stearinsäure im Gegensatz zur Palmitinsäure in Weingeist von 0° sehr wenig löslich ist. Die genannten Autoren haben darauf, indem sie die Fettsäuren in einer Lösung von Stearinsäure auflösen und bei 0° stehen lassen, eine quantitative Methode zur Bestimmung dieser Säuren begründet, die, als nicht in den Rahmen dieses Buches gehörig, hier nicht weiter geschildert sein mag[2]). Man kann aber das angegebene Verhalten dazu benützen, um die Stearinsäure abzutrennen und zur Nachweisung zu bringen. Die weingeistige Lösung enthält aber immer neben Palmitinsäure noch Stearinsäure.

2. Hat man in einem Teil des Gemisches die Stearinsäure nach Hehner und Mitchell bestimmt, so kann man den Nachweis der Palmitinsäure nach Kreis und Hafner[3]) erbringen. Man löst dann das Fettsäuregemisch in so viel Weingeist, daß die Palmitinsäure gelöst bleibt, wenn man auf 0° abkühlt (100 ccm Alkohol von 95 Volumprozent lösen bei 0° 0,56 g Palmitinsäure). Das Filtrat von der abgeschiedenen Stearinsäure, das davon in 100 ccm noch 0,12 g enthält, wird auf die Hälfte eingedampft und mit einer der noch gelösten Stearinsäure äquivalenten Menge von Magnesiumacetat (in weingeistiger Lösung) versetzt. Aus der nach 12—14stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abfiltrierten Flüssigkeit wird die Fettsäure (durch Zusatz

[1]) Hehner u. Mitchell, The Analyst **1896**, 32.

[2]) Vgl. J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse I, 387 und Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 182.

[3]) Kreis u. Hafner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **36** (1903) 2766.

von Schwefelsäure und Wasser) abgeschieden. Sie wird dann wieder in so viel Weingeist gelöst, daß sie bei Zimmertemperatur gelöst bleibt, und mit 1/3 der vorigen Menge von Magnesiumacetat versetzt. Man zersetzt das Filtrat wieder, wiederholt die ganze Operation nochmals und erhält so nach Umkristallisieren der zuletzt abgeschiedenen Säure aus Alkohol reine Palmitinsäure.

Trennung der Capron-Capryl-Caprinsäure von Laurin-Myristin-Palmitin-Stearinsäure nach J. Gsell[1]).

Man versetzt die ätherische Lösung des Fettsäuregemischs mit Acetylchlorid; dann bildet die Gruppe der niederen Säuren gut kristallisierende, gemischte Säureanhydride, die der höheren reine Anhydride. Man löst das Gemisch der Anhydride (auf dem Wasserbad) in Pyridin und gießt in Wasser. Die reinen Anhydride fallen aus, die gemischten bleiben gelöst.

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3(CH_2)_{18}COOH$. Als Glyzerid im Arachisöl (Erdnußöl) und anderen Fetten. Kleine glänzende Blättchen. Smp. 77°. Löslich in 2220 Teilen 90%igem Weingeist von 20°, leicht in siedendem Weingeist, Aether, Chloroform u. dgl.

$K(C_{20}H_{39}O_2)$. Schwer löslich in kaltem Weingeist, scheidet sich aus der heißen Lösung beim Erkalten ab, allmählich beim Stehen kristallinisch erstarrend.

$Ag(C_{20}H_{39}O_2)$. Amorpher, aus Weingeist in Prismen kristallisierender Niederschlag.

Arachinsäureamid $C_{20}H_{41}NO = C_{19}H_{39}CONH_2$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 108°. Unlöslich in Aether und Ligroin.

Arachinsäureanilid $C_{26}H_{45}NO = C_{19}H_{39}CONH . C_6H_5$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 96°.

Trennung der Arachinsäure von niederen Homologen.

Man benützt hierzu die Eigenschaft der freien Säure und ihres Kalisalzes, in Weingeist schwer löslich zu sein.

Nachweis von Erdnußöl (durch Nachweis von Arachinsäure) in Olivenöl.

1. Verfahren von G. Bohrisch[2]).

a) Vorprüfung. „10 ccm Oel werden mit 125 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$-Kalilauge verseift und die Verseifungsflüssigkeit 4—5 Stunden bei

---

[1]) J. Gsell, Chem.-Ztg. **31** (1907) 100.

[2]) G. Bohrisch, Pharm. Zentralb. **51** (1910) 361, 423, 450.

Zimmertemperatur stehen gelassen. Ist die Flüssigkeit nach dieser Zeit vollständig klar geblieben, kann man sicher sein, daß größere Mengen Erdnußöl (über 10%), sowie Sesamöl und Baumwollsamenöl (über 20%) fehlen. Ist die Flüssigkeit trüb geworden oder hat sich ein Niederschlag gebildet, kann man auf die Gegenwart von Erdnußöl bzw. auch Sesamöl und Baumwollsamenöl schließen. Nun wird die Verseifungsflüssigkeit, falls sich Ausscheidungen gebildet haben, bis zum Lösen derselben auf dem Wasserbad erwärmt, sonst sofort mit konzentrierter Salzsäure möglichst genau neutralisiert, 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt und dann durch ein Filter von ungefähr 12 cm Durchmesser filtriert. Hinterbleibt auf dem Filter nur ein feiner weißer Rückstand, ist die Anwesenheit größerer Mengen Erdnußöl (über 15—20%), sowie Baumwollsamenöl (über 40—50%) ausgeschlossen. Ist das Filter hingegen mit einem groben Kristallbrei zu 1/3 bis vollständig gefüllt, liegt eines dieser beiden Oele vor. Von dem Filtrat werden 10—20 ccm in ein Reagenzglas gebracht und dieses in Wasser von 9—10° C gestellt. Entsteht nach 1/2 Stunde keine Trübung oder kein Niederschlag, ist das Oel frei von Erdnußöl, sowie erheblicheren Mengen Sesamöl und Baumwollsamenöl (10% und darüber). Hat sich eine Trübung oder ein Niederschlag gebildet, läßt man den Rest des Filtrats über Nacht im Eisschrank stehen und löst den entstandenen Niederschlag in 10 ccm 90%igem Alkohol. Man erwärmt die alkoholische Lösung einige Minuten auf dem Wasserbad und läßt sie dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Hat sich nach dieser Zeit kein flockiger Niederschlag gebildet, ist Erdnußöl nicht vorhanden. Ist hingegen eine flockige Ausscheidung entstanden und hat die Baudouinsche Reaktion die Abwesenheit von Sesamöl ergeben, kann mit Sicherheit auf Erdnußöl geschlossen werden (noch 5% nachweisbar)."

b) Hauptprüfung. „20 g Oel werden mit 250 ccm alkoholischer 1/2-Normalkalilauge verseift, noch heiß mit konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein möglichst genau neutralisiert, die neutralisierte Flüssigkeit nochmals kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und mittels Heißwassertrichter vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Das in einem Becherglas befindliche Filtrat wird mehrere Stunden, am besten über Nacht, in den Eisschrank gestellt. Bei Anwesenheit von Erdnußöl haben sich dann an den Wandungen und dem Boden des Becherglases sternförmige Kriställchen in mehr oder weniger großer Zahl abgeschieden. Sie werden abfiltriert, der Trichter mit dem Filter in den Heißwassertrichter gebracht und die noch in dem Becherglas befindlichen Kristalle von arachinsaurem

Kalium durch Behandeln mit etwa 50 ccm heißem 90%igem Alkohol in Lösung gebracht. Die alkoholische Lösung wird auf das im Heißwassertrichter befindliche Filter gegossen und der Filterrückstand nochmals mit 25 ccm heißem 90%igem Alkohol behandelt. Das in einem Becherglas aufgefangene Filtrat wird wiederum mehrere Stunden in den Eisschrank gestellt. Der entstandene schneeweiße, voluminöse Niederschlag, der bei 20% Arachisöl ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit erfüllt, wird abgesaugt, in das Becherglas zurückgebracht und etwa 30 ccm Wasser, sowie 20—30 Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugegeben. Sofort scheidet sich die Arachinsäure in dicken Flocken aus. Sie wird samt der Flüssigkeit nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad in einen Scheidetrichter gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Die salzsäurehaltige wäßrige Flüssigkeit wird abgelassen, die ätherische Lösung, um die Salzsäure möglichst zu entfernen, mit etwa 50 ccm Wasser ausgeschüttelt, von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und durch ein trockenes Filter in ein tariertes Becherglas filtriert. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein weißer kristallinischer Rückstand, welcher gewogen wird. Man löst ihn in 50 ccm heißem 90%igem Alkohol und stellt die Lösung kühl. Nach kurzer Zeit scheiden sich lockere, weiße Kristallblättchen ab, deren Schmelzpunkt nach dem Absaugen und Trocknen bestimmt wird."

2. Verfahren von Bellier-Mansfeld-Franz (nach L. Adler)[1].

„1 ccm des zu untersuchenden Oeles wird genau abpipettiert und mit 5 ccm einer etwa 8%igen weingeistigen Kalilauge (80 g Kaliumhydroxyd alkoh. dep. in 80 g Wasser gelöst und mit 90 vol.%igem Alkohol zu 1 Liter aufgefüllt) in einem etwa 100 ccm fassenden Erlenmeyer-Kölbchen 4 Minuten lang unter öfterem Umschütteln im kochenden Wasserbad verseift. Das Kölbchen ist mit einem 80 cm langen Kühlrohr zu versehen. Ueberhaupt soll ein Alkoholverlust möglichst vermieden werden. Dann kühlt man schwach ab (auf etwa 25° C), gibt genau 1,5 ccm einer verdünnten Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. Wasser), sowie 50 ccm 70 vol.%igen Alkohol hinzu und schüttelt gut durch. Sollte die Lösung nicht klar werden, was meist durch einen höheren Gehalt an Erdnußöl bedingt ist, so erwärmt man so lange, bis in der Flüssigkeit jegliche Trübung verschwunden ist. Hierauf kühlt man vorsichtig durch Eintauchen in kaltes Wasser und Umschütteln bis zur genauen Temperatur von 16° C ab. Unter wiederholtem Umschütteln wartet man 5 Minuten. Dabei hält man die

[1]) L. Adler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **23** (1912) 676; vgl. auch H. Luers, ebenda **24** (1912) 683.

Lösung, nötigenfalls durch kurzes Abkühlen, stets auf der gewünschten Temperatur. Hat sich nach dieser Zeit in der Flüssigkeit keine deutliche Trübung gebildet, so geht man mit der Temperatur auf 15,5° C herunter und wartet wiederum 5 Minuten. Zeigt sich jetzt noch kein Niederschlag, so ist entweder gar kein oder sicherlich weniger als 5% Erdnußöl vorhanden. — Der bei 15,5° C und noch mehr der bei 16° C entstandene Niederschlag beweist die Anwesenheit von Erdnußöl."

Nachweis von Erdnußöl (Arachinsäure) in gewöhnlichen und gehärteten Oelen (Kreis und Roth)[1].

20 g Oel werden mit 40 ccm weingeistiger Kalilauge verseift; dann fügt man 60 ccm Weingeist hinzu und säuert mit 50%iger Essigsäure an. In der Siedehitze versetzt man darauf mit einer Lösung von 1,5 g Bleiacetat in 50 ccm Weingeist bei gewöhnlichen, in 100 ccm bei gehärteten Oelen. Nach dem Stehen über Nacht (bei gehärteten Oelen nach 3 Stunden) werden die ausgeschiedenen Bleisalze durch Kochen mit 5%iger Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden in 50 ccm 90%igem Weingeist durch gelindes Erwärmen gelöst und während 30 Minuten in Wasser von 15° gestellt. Erhält man eine Kristallisation, so werden die Kristalle abgesaugt und noch einmal aus 25 ccm, dann 12,5 ccm 90%igem Weingeist umkristallisiert. Bei Anwesenheit von mindestens 5% Arachisöl wird der Schmelzpunkt der dritten Kristallisation über 70° liegen.

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2 = C_{21}H_{43}COOH$. Im Behenöl und fettem Senföl (aus schwarzem Senf). Nadeln. Smp. 82—84°. Löslich in 980 Teilen Weingeist (17°) und 520 Teilen Aether.

Behensäureamid $C_{22}H_{45}NO = C_{21}H_{43}CONH_2$. Tafeln (aus Weingeist). Smp. 111°.

Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2 = C_{23}H_{47}COOH$. Im Erdnußöl, Braunkohlenparaffin und Buchenholzteer.

Verfilzte Nadeln (aus Weingeist). Smp. 80—80,5°. Schwer in kaltem Weingeist, leicht in Aether u. dgl. löslich.

$Pb(C_{24}H_{47}O_2)_2$. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, leicht in siedendem Benzol löslich.

Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2 = C_{23}H_{47}COOH$. Im Carnaubawachs und Wollfettwachs.

Kristalle. Smp. 72,5°. E. 69—67°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Aether u. dgl., schwer in kaltem Methylalkohol.

---

[1]) Kreis u. Roth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 25 (1913) 81.

$Pb(C_{24}C_{47}O_2)_2$. Unlöslich in Weingeist und Aether, schwer in siedendem Benzol löslich.

Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2 = C_{25}H_{51}COOH$. Im Bienen- und Carnaubawachs, als Cerylester im chinesischen Insektenwachs.

Dünne Nadeln (aus Weingeist). Smp. 82,5° (77,8°). Spez. Gew. 0,8359 $\left(\frac{79^0}{4^0}\right)$.

Hat sich die Säure aus Weingeist ausgeschieden, so gibt das Filtrat mit Wasser keinen Niederschlag, sondern höchstens milchige Trübung (Unterschied gegen Palmitin- und Stearinsäure) (Lewkowitsch)[1].

Außer in siedendem Weingeist auch in anderen siedenden Lösungsmitteln löslich, so in 5—6 Teilen siedendem Aether.

Löst sich auch beim Erhitzen nicht in wäßriger Soda oder verdünnter Natronlauge, aber in heißer weingeistiger Kalilauge; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte von Kaliumcerotat (Lewkowitsch)[1].

$Pb(C_{26}H_{51}O_2)_2$. Unlöslich in Weingeist und Aether; löslich in heißem Benzol, daraus in Nadeln kristallisierend.

Cerotinsäureamid $C_{26}H_{53}NO = C_{25}H_{51}CONH_2$. Kristallkörner. Smp. 109°. Unlöslich in kaltem Weingeist und Aether.

Montansäure $C_{28}H_{56}O_2$. Im Montanwachs. Seidenglänzende Schuppen (aus Eisessig). Smp. 86°. Zersetzt sich bei Temperaturen über 100°.

Amid $C_{28}H_{57}ON$. Aus dem geschmolzenen Chlorid mit kaltem, konzentriertem Ammoniak. Weißes, kristallinisches Pulver (aus Weingeist). Smp. 112°. Wenig löslich in Aceton und hochsiedendem Petroläther, besser in Weingeist.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2 = C_{29}H_{59}COOH$. Im Bienenwachs.

Glänzende Schuppen. Smp. 91°. Leicht löslich in warmem Weingeist u. dgl., schwer in Methylalkohol und Aether.

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$. Unlöslich in Weingeist und Aether, löslich in siedendem Chloroform.

Melissinsäureamid $C_{30}H_{61}NO = C_{29}H_{59}CONH_2$. Smp. 116°.

II. Gesättigte cyclische Säuren (Naphthensäuren) $C_nH_{2n-2}O_2$.

Diese Säuren, die in Erdölen vorkommen, sind farblose ölige Flüssigkeiten, deren untere Glieder einen charakteristischen unange-

---

[1]) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse (1905), I, 106.

nehmen Geruch besitzen, der bei den höheren Gliedern schwächer ausgeprägt ist. Ihr spezifisches Gewicht ist ein ziemlich hohes; es liegt wenig unter 1. Einzelne Naphthensäuren scheinen optisch aktiv zu sein.

In Wasser unlöslich geben sie lösliche, jedoch nicht fest erhaltbare Alkalisalze. Die meisten anderen Salze sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, so auch die Bleisalze, die aber in Aether löslich sind.

Gegenüber Oxydationsmitteln sind die Naphthensäuren recht beständig; durch salpetrige Säure werden sie nicht zu elaidinsäureartigen Isomeren (siehe S. 300 u. 305) umgelagert (Unterschied von Oelsäure u. dgl.). Brom wird nicht addiert.

Erwärmt man Naphthensäuren mit ein wenig Aetznatron oder metallischem Natrium, so tritt Gallertbildung ein (Luxsche Reaktion)[1].

Mit Vanillin-Salzsäure geben sie ähnliche Reaktionen wie die aliphatischen Ketone (Charitschkoff)[2].

Löst man Naphthensäuren in Ammoniak und verjagt dessen Ueberschuß, so entsteht auf Zusatz 5%iger Kupfersulfatlösung eine Grünfärbung, die sich mit Benzin ausschütteln läßt (Charitschkoff)[3]. Die Reaktion tritt auch mit Ölsäure ein.

Hexanaphthencarbonsäure (o-Methylpentamethylencarbonsäure)

```
            CH2—CH2
            |    |
            CH2  CH.CH3
C7H12O2 =    \  /
              C
             / \
            H   COOH
```

Dickes farbloses, baldrianähnlich riechendes Oel. Sdp. 215—217° (korr.); 215 bis 216° (746 mm). Spez. Gew. 0,95025 (18,4°); 0,9712 (0°). Kaum in Wasser löslich.

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Löslich in Wasser und Weingeist.

$Ba(C_7H_{11}O_2)_2$. Glänzende Blätter. Schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist löslich.

Amid $C_7H_{13}ON = C_6H_{11}CONH_2$. Smp. 123,5°. Löslich in Wasser, leichter in Weingeist.

α-Oktonaphthensäure $C_8H_{14}O_2$. Farbloses, fettsäureartig riechendes Oel. Sdp. 237—238° (i. D.). Spez. Gew. 0,98805 oder 0,9830 (20°). $n_D = 1,4486$. Auch in heißem Wasser nur wenig löslich.

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13}CONH_2$. Glänzende Platten oder Nadeln (aus Ligroin + Aether). Smp. 128—129° (133°).

Nononaphthensäure $C_9H_{16}O_2$. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 251—253° (korr.). Spez. Gew. 0,9893 (0°); 0,9795 (20°). $n_D = 1,453$.

Amid $C_9H_{17}ON = C_8H_{15}CONH_2$. Kristalle. Smp. 128—130°.

---

[1]) Lux, Zeitschr. f. anal. Chem. **24** (1885) 357.

[2]) Charitschkoff, nach Engler-Höfer, Das Erdöl I (1913) 439.

[3]) Charitschkoff, Chem. Zentralbl. **1909** I, 1947.

Dekanaphthensäure $C_{10}H_{18}O_2$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17}CONH_2$. Flache Prismen (aus Wasser). Smp. 101 bis 105°. Leicht löslich in heißem Wasser, Weingeist, Benzol u. dgl.

Undekanaphthensäure $C_{11}H_{20}O_2$. Oelig. Sdp. 258–261° (741 mm). Spez. Gew. 0,982 (0°); 0,969 (23°).

Amid $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19}CONH_2$. Kristalle. Smp. 126–129°.

Pentadekanaphthensäure $C_{15}H_{28}O_2$. Sdp. 300—310°; 240—250° (140 mm).

III. Ungesättigte aliphatische Säuren.

a) Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Reihe sind ähnlich wie die der vorhergehenden, und zwischen den höheren und niederen Gliedern treten ähnliche Unterschiede auf. Die Anfangsglieder sind Flüssigkeiten, deren Geruch an die niedersten gesättigten Fettsäuren erinnert und die sich mit Wasser völlig mischen. Bei den höheren Gliedern nimmt die Wasserlöslichkeit ab. Die höheren Glieder sind in Weingeist leichter löslich als die entsprechenden gesättigten Säuren.

Die niederen Glieder sind auch hier unzersetzt flüchtig, die höheren nur im Vakuum oder mit überhitztem Dampf.

Charakteristisch ist, daß einzelne der höheren flüssigen Säuren unter dem Einfluß von salpetriger Säure oder anderen Agentien (SO_2, Erhitzen unter Druck) in feste kristallisierende Isomere übergehen (Elaidinprobe).

In ihrem chemischen Verhalten zeigen diese Körper die allgemeinen Eigenschaften ungesättigter Körper, besonders Additionsfähigkeit und leichte Oxydierbarkeit, aber auch die, durch Verschiebung der Doppelbindung leicht in Isomere überzugehen. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte können, wo einfachere Entscheidung nicht möglich ist, zur Identifizierung herangezogen werden. Besonders gilt das auch für die Oxydationsprodukte. Vorsichtige Oxydation mit alkalischem Permanganat führt zu Dioxyfettsäuren; bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel (heißes Permanganat, Chromsäure, Kalischmelze) findet Aufspaltung statt. Auf die Anwendung von Ozon zum selben Zweck sei nur hingewiesen (vgl. S. 305).

Wasserstoff führt bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren (Platinschwamm u. dgl.) in die entsprechenden gesättigten Säuren über.

Die Eigenschaften der Salze gleichen wiederum denen der gesättigten Säuren; insbesondere sind die Alkalisalze der höheren Säuren Seifen (vgl. S. 272).

Für die Trennung der ungesättigten Säuren von-

einander kommen die S. 274 angegebenen Verfahren, auch die Destillation im Vakuum, ebenfalls in Betracht.

Die Trennung ungesättigter Säuren von gesättigten kann in vielen Fällen vermittels des Natriumsulfitverfahrens erfolgen. Oelsäure und andere Säuren mit langer aliphatischer Kette geben aber die Reaktion nicht (Bougault und Mouchel-la Fosse)[1]).

Man erhitzt die Säuren im kochenden Wasserbad mit einer Lösung von Natriumsulfit[2]) bis zur Beendigung der Reaktionen:

$$R.CH:CH.COOH + SO_3Na_2 = R.CH:CH.COONa + SO_3NaH$$
$$R.CH:CH.COONa + SO_3NaH = R.CH_2CHSO_3Na.COONa.$$

Die entstandenen Bisulfitverbindungen sind leicht in Wasser löslich und damit von den gesättigten Säuren abtrennbar.

Erhitzt man sie mit wäßriger Sodalösung auf 160°, so werden die ungesättigten Säuren (als Salze) regeneriert.

Trennung flüssiger ungesättigter Säuren von gesättigten und ungesättigten festen.

Die hier aufgeführten Methoden betreffen den praktisch allein wichtigen Fall der Trennung der oben genannten Säuren, soweit sie in Fetten vorkommen. Sie beruhen alle darauf, daß die Schwermetallsalze (Pb, Zn) der flüssigen Fettsäuren sich in bestimmten Lösungsmitteln leichter lösen als die anderen. Die hier in Betracht kommenden flüssigen Fettsäuren sind besonders Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure; zu den festen gehören außer den gesättigten auch ungesättigte, wie Elaidinsäure, Isoölsäure, Erukasäure und Brassidinsäure.

1. Methode von Varrentrapp[3]) (Einzelheiten nach Lewkowitsch).

Man fällt aus der gegen Phenolphthalein neutralen (d. h. mit Kalilauge neutralisierten) Lösung die Bleisalze, indem man in die heiße Seifenlösung Bleiacetatlösung unter Umschütteln einlaufen läßt. Man kann es so leicht erreichen, daß die Bleisalze am Kolben haften und so nach Abgießen der Flüssigkeit leicht durch heißes Wasser ausgewaschen werden können. Nach möglichster Entfernung des Wassers

---

[1]) Bougault u. Mouchel-la Fosse, Compt. rend. **156** (1913) 396; Chem. Zentralbl. **1913** I, 1114.

[2]) Für die Trennung von Benzoesäure und Zimtsäure wird empfohlen, mit einem Gemisch von Sulfit und Bisulfit (auf 1,5 g des ersteren 2 g käuflicher Lösung des letzteren) in zugeschmolzener Röhre 5 Stunden in siedendem Dampfbad zu erhitzen und nach Zusatz von Salzsäure die Benzoesäure auszuäthern.

[3]) Varrentrapp, nach Lewkowitsch l. c. (S. 298 Anm. 1), 380.

(ohne Erhitzen) schüttelt man zur Zerteilung der Bleisalze mit Aether durch und erhitzt dann am Rückflußkühler, bis das ungelöst Gebliebene sich pulverig abscheidet. Man filtriert ab, wäscht wiederholt mit Aether nach und gewinnt die Säuren aus Gelöstem und Ungelöstem, indem man mit Salzsäure zersetzt. Bei ersterem genügt einfaches Durchschütteln mit der Säure; nach dem nötigen Waschen mit Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat destilliert man den Aether, am besten im Wasserstoffstrom, ab. Das Ungelöste erwärmt man mit Salzsäure, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus und behandelt bis auf das Durchleiten von Wasserstoff ebenso.

2. Methode von Bremer[1]). Verwendet an Stelle von Bleiacetat Zinkacetat. Die Ausführung erfolgt ebenso wie bei 1. Die ausgewaschene Zinkseife muß vor der Behandlung mit Aether möglichst trocken sein (falls sie abfiltriert wird, wird sie möglichst schnell zwischen Fließpapier getrocknet) und dann mit wasserfreiem Aether $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler schwach erwärmt.

3. Methode von Farnsteiner[2]). Verwendet wie 1. die Bleisalze, benützt aber zur Extraktion Benzol. Die Fettsäuren löst man warm in Benzol (für je 1 g 50 ccm). Man läßt abkühlen und hält 2 Stunden lang zwischen 8 und 12°. Den Niederschlag, den man von der Flüssigkeit abfiltriert hat[3]), wäscht man mit Benzol von 10°, löst nochmals in warmem Benzol, filtriert in derselben Weise und wiederholt schließlich denselben Vorgang noch einmal.

Die bei der Zersetzung der Benzollösung mit Säuren auftretende Emulsionsbildung läßt sich dadurch vermeiden, daß immer gleiche Volumina Benzol und wäßrige Flüssigkeit gebraucht werden (Matthes und Dahle)[4]).

Keine der beschriebenen Methoden ist eine ganz exakte. Die Bleisalz-Benzolmethode liefert gesättigte Fettsäuren, die von ungesättigten fast frei sind, nicht aber ungesättigte, die von gesättigten frei sind (dasselbe gilt für die Bleisalz-Aethermethode); mit der Bremerschen Zinkmethode erhält man dagegen reinere ungesättigte Säuren und unreinere gesättigte (Matthes und Dahle)[4]).

4. Methode von David[5]). Beruht darauf, daß die Ammoniumsalze der festen Fettsäuren im Gegensatz zu denen der flüssigen in großem Ueberschuß

---

[1]) Bremer, Forschungsber. über Lebensmittel **4** (1897) 6.

[2]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **1** (1898) 390.

[3]) Filtriervorrichtung für quantitative Zwecke siehe Farnsteiner ebenda.

[4]) Matthes u. Dahle, Archiv d. Pharm. **249** (1911) 428.

[5]) David, Compt. rend. **151** (1911) 756; Chem. Zentralbl. **1911** II, 41.

von Ammoniak von 13—14° völlig unlöslich sind. Eine Lösung von 2 g der Fettsäuren in 5 ccm 95%igem Weingeist wird mit 50 ccm Ammoniakflüssigkeit bei 22° versetzt und bis zur Entwicklung von Ammoniakblasen erhitzt. Nachdem die Lösung einige Stunden bei 14° stehen gelassen, werden die unlöslichen Ammoniumsalze abfiltriert, dann so lange mit Ammoniak gewaschen, bis das Filtrat keine Trübung mit Barytwasser mehr gibt. Unlöslich sind unter diesen Bedingungen die Ammoniumsalze der Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Laurin-, Hydroxystearin- und Isoölsäure.

Das Verfahren bedarf noch der Nachprüfung.

5. Nach S. Facchini und W. Dorta[1]) sind die Kaliumsalze der flüssigen Fettsäuren in Aceton leicht, die der höheren Fettsäuren schwer löslich. Aus einer Lösung von 1 g fettsaurem Kalium in 100 ccm 90%igem Aceton kristallisiert beim Erkalten auf 46° C das Kaliumstearat (lange strahlenförmig gruppierte Nadeln) aus, bei etwa 30—28° das Palmitat (kleine amorphe Kristalle); das Myristat bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung, kristallisiert aber aus 95%igem Aceton bei etwa 30° C in büschelförmig verästelten Nädelchen aus, während die Kaliumsalze der flüssigen höheren Fettsäuren auch dann noch in Lösung bleiben.

Das Verfahren bedarf ebenfalls der Nachprüfung.

Acrylsäure $C_3H_4O_2 = CH_2 : CH . COOH$. Essigsäureähnlich riechende Flüssigkeit, die durch Abkühlung erstarrt, bei + 13° (10,1 bis 10,2°) schmilzt. Sdp. 139—140°, 140,8—141°. Spez. Gew. 1,0621 $\left(\frac{16^0}{4^0}\right)$. Mit Wasser mischbar. Geht durch Reduktion in Propionsäure, durch Oxydation (Kalischmelze) in Ameisensäure und Essigsäure über.

$Pb(C_3H_3O_2)_2$. Glänzende, in Weingeist lösliche Nadeln, die, getrocknet oder mit Wasser gekocht, in letzterem schwer lösliche basische Salze bilden.

$Ag(C_3H_3O_2)$. Niederschlag; aus kochendem Wasser in Prismen zu erhalten.

Anilid $C_9H_9NO = C_6H_5NH.(C_2H_3CO)$. Smp. 104—105°.

p-Toluidid $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4{<}{CH_3 \atop NH.(C_2H_3CO)}$. Smp. 141°.

α-Crotonsäure $C_4H_6O_2 = CH_3 . CH : CH . COOH$. Im rohen Holzessig.

Nadeln oder Prismen, die schwach buttersäureähnlich riechen. Smp. 72°. Sdp. 185° (korr.). Löslich in 12 Teilen Wasser (15°). Gibt durch Reduktion Buttersäure, durch Oxydation (Chromsäuregemisch) Aldehyd und Essigsäure.

$Pb(C_4H_5O_2)_2$. Nadeln.

---

[1]) Facchini u. Dorta, nach Chem. Zentralbl. **1912** I, 1507.

$Ag(C_4H_5O_2)$. Käsiger Niederschlag aus Wasser, in Körnern kristallisierend.

Crotonsäureamid $C_4H_7NO = C_3H_5CONH_2$. Smp. 152°.

Crotonsäureanilid $C_{10}H_{11}NO = C_3H_5CONH . C_6H_5$. Prismen. Smp. 115° (118°).

Crotonsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}NO = C_3H_5CONH . C_6H_4 . CH_3$. Smp. 132°.

Angelikasäure $C_5H_8O_2 = \begin{array}{l} CH_3 . CH \\ \quad\ \| \\ CH_3C . COOH \end{array}$. In Engelwurz und verestert in römischem Kamillenöl. Monokline, gewürzig riechende Säulen oder Nadeln. Smp. 45—45,5°. Sdp. 185°. Scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung beim Erkalten ab. Geht erhitzt unter verschiedenen Bedingungen in Tiglinsäure (siehe unten) über. Starke Reduktion führt zu Methyläthylessigsäure, Oxydation (Kalischmelze) zu Essigsäure und Propionsäure.

$Ca(C_5H_7O_2)_2 + 2 H_2O$. Blättchen, die in kaltem Wasser löslicher sind als in heißem. Die kalt gesättigte Lösung erstarrt bei 60—70° und verflüssigt sich beim Erkalten wieder. Kaum in Weingeist löslich.

Anilid $C_{11}H_{13}NO = C_4H_7CONH . C_6H_5$. Smp. 126°.

Tiglinsäure $C_5H_8O_2 = \begin{array}{l} HC . CH_3 \\ \ \| \\ CH_3C . COOH \end{array}$. Als Glyzerid im Crotonöl.

Trikline, benzoësäureähnlich riechende Tafeln und Säulen. Smp. 64,5°. Sdp. 198°. Verhält sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel wie Angelikasäure.

$Ca(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$. Blätter, die in siedendem Wasser leichter löslich sind, als in kaltem (Unterschied von Angelikasäure). Leicht in Weingeist löslich.

Anilid $C_{11}H_{13}NO = C_4H_7CONH . C_6H_5$. Smp. 77°.

Trennung von Angelika- und Tiglinsäure (Fittig, Penschuck und Schirmacher)[1].

Die Lösung der Calciumsalze dampft man bis zur Hautbildung ein und läßt erkalten. Die größte Menge des tiglinsauren Salzes kristallisiert aus und ist nach dem Waschen mit wenig Wasser und einmaligem Umkristallisieren rein. Die Mutterlauge von der zweiten Kristallisation und dem Waschwasser vereinigt man mit der ersten Mutterlauge und dampft wieder bis zur Haut ein. Scheidet sich beim Erkalten noch tiglinsaures Salz ab, so wird dieses abfiltriert und wie

[1]) Fittig, Penschuck u. Schirmacher, Ann. Chem. 283 (1894) 105.

die erste Abscheidung behandelt. Die klare Lösung versetzt man mit dem gleichen Volum 95%igen Alkohols und läßt ein paar Stunden stehen. Fast die ganze Menge des angelikasauren Salzes scheidet sich oft in sehr schönen, langen, nadelförmigen Kristallen ab. Das Salz ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol rein. Das Filtrat kann man durch Konzentrieren nochmals auf tiglinsaures Salz und dann durch Fällung mit Alkohol nochmals auf angelikasaures verarbeiten.

Seneciosäure (β-Dimethylacrylsäure) $C_5H_8O_2 = (CH_3)_2 . C : CH . COOH$. Im Rhizom von *Senecio Kämpferi*. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 70°. Dibromid $C_5H_8O_2Br$. Smp. 106°. Hydrobromid $C_5H_9O_2Br$. Smp. 73,5°. Ca-Salz + $4 H_2O$.

Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29}COOH$. Als Glyzerid im Walratöl.

Farblose Nadeln. Smp. 33—34°. Geht mit salpetriger Säure in die isomere Gaidinsäure (Smp. 39°) über.

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3 . (CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_7COOH$. Als Glyzerid in den meisten Oelen und Fetten.

In reinem Zustand farb- und geruchlose Flüssigkeit. Erstarrungspunkt 4°. Smp. 14° (16°). Dimorph. Spez. Gew. 0,8908 $\left(\frac{11,8^0}{4^0}\right)$. Bei Luftdruck nicht unzersetzt destillierbar. Sdp. 285,5—286° (100 mm). $n_{D15} = 1,4638$. Jodzahl 90,07.

Unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Reduktionsmittel verwandeln in Stearinsäure; Kalischmelze oxydiert zu Palmitinsäure und Essigsäure. Das mit Ozon entstehende Ozonid wird durch Wasser in den Pelargonaldehyd und Azelainsäurehalbaldehyd $C_7H_{14}<^{CHO}_{COOH}$ (Smp. bei 63°) zerlegt. Durch Stickstoffdioxyd wird die Oelsäure in die stereoisomere Elaidinsäure (glänzende Blättchen, Smp. 44,5°) verwandelt. Man kann die Reaktion so ausführen[1], daß man die Oelsäure in einem Glasstöpselglas mit 5 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) übergießt und allmählich Kupferdrehspäne hinzugibt. Man schüttelt öfters um, läßt aber in der Zwischenzeit das Glas geöffnet, damit Luft hinzutreten und NO_2 bilden kann. Die anfangs flüssige Säure erstarrt zu einer festen weißen Masse (Elaidinreaktion).

---

[1]) Für Ausführung in größerem Maßstab vgl. Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2** (1899) 1 und Matthes u. Serger, Arch. d. Pharm. **247** (1909) 426.

$Ca(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Amorph. Unlöslich in Weingeist und Aether.

$Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver. Löslich in heißem Gemisch von 95 Teilen Benzol und 5 Teilen 95%igem Weingeist, daraus beim Erkalten in Nadeln oder Blättchen kristallisierend.

$Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Weißes Pulver. Löslich in Aether und Petroläther, wenig in absolutem Alkohol.

$Ag(C_{18}H_{33}O_2)$. Unlöslich in Aether (nach Lewkowitsch Unterschied von den Silbersalzen der Harzsäuren).

Oelsäureamid $C_{18}H_{35}NO = C_{17}H_{33}CONH_2$. Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Smp. 75—76°.

Farbenreaktionen.

Es sind mehrere bekannt; doch werden sie vermutlich in gleicher oder ähnlicher Weise auch mit anderen ungesättigten Säuren eintreten.

1. Ueberschichtet man eine Lösung der Oelsäure in Schwefelsäure mit einer 1%igen Lösung von Vanillin in Weingeist, so entsteht ein violetter Ring, beim Umschütteln färbt sich der Weingeist violett.

2. Löst man Kohlenhydrate (auch Zellulose) in Schwefelsäure, so entsteht nach Zusatz von Oelsäure oder eines ölsäurehaltigen Oels auf tropfenweise unter Schütteln erfolgendem Zusatz von Wasser eine intensiv rote Färbung (oder Ring), die bei weiterem Zusatz von Wasser in Violett übergeht und schließlich verschwindet. Tierische Faser gibt die Reaktion nicht (Manea)[1]. Beruht auf der Abspaltung von Oxymethylfurfurol (vgl. S. 173).

3. Die Lösung von 1 Tropfen Oelsäure in 3—4 ccm Eisessig wird mit 1 Tropfen 10%igem Chromsäure-Eisessig stehen gelassen. Die anfangs grüne Lösung wird violett bis kirschrot und zeigt ein tiefdunkles, breites Absorptionsband im Grün, dicht an Blau, ein schmäleres näher dem Gelb und ein noch schwächeres zwischen Orange und Gelb. Erwärmen des Gemisches auf 70—80° beschleunigt die Reaktion, die auch mit geschmolzener Trichloressigsäure ohne Oxydationsmittel eintritt (Lifschütz)[2].

Trennung der Oelsäure von festen Fettsäuren.

1. Die allgemeinen Methoden zur Trennung flüssiger und fester Fettsäuren siehe S. 301.

---

[1]) Manea, nach Chem. Zentralbl. **1908** II, 1702.

[2]) Lifschütz, Zeitschr. f. physiol. Chem. **56** (1908) 446.

2. Verfahren von P. Falciola[1]) zur Trennung der Oelsäure von Palmitin- und Stearinsäure. Benutzt die verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze in absolutem Alkohol[2]). In das in wenig warmem Aether gelöste Gemisch der Fettsäuren wird Ammoniak geleitet, abgekühlt, der Aether fast völlig verjagt und der Rückstand bei etwa 0° mit der etwa vierfachen Menge ammoniakalischem Weingeist behandelt. Nach Durchschütteln wird mit der Saugpumpe abfiltriert und mit möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Auf dem Filter bleiben die Ammoniumsalze der gesättigten Säuren, Ammoniumoleat geht ins Filtrat.

Elaidinsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Blätter (aus Weingeist). Smp. 44,5°. Sdp. 288° (100 mm). Spez. Gew. 0,8505 $\left(\frac{79,4^0}{4^0}\right)$. Die Löslichkeit des Bleisalzes entspricht ungefähr der der gesättigten fettsauren Bleisalze. Die Trennung von der Oelsäure erfolgt demgemäß durch Behandeln der Bleisalze mit Aether oder Benzol; aber auch durch direkte Kristallisation aus Aether.

Isoölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. In technischen Stearinen. Rhombische Tafeln (aus Aether). Smp. 44—45°. Leicht in Weingeist, schwer in Aether löslich. Das Bleisalz löst sich in Aether schwerer als das der Oelsäure.

Aetzkalischmelze ergibt Essigsäure und Palmitinsäure, Oxydation mit alkalischem Permanganat Dioxystearinsäure (Smp. 78°).

Trennung von Oelsäure und Isoölsäure (Shukoff und Schestakoff)[3]).

Man kristallisiert aus Petroläther, wodurch die Isoölsäure zur Ausscheidung gelangt.

Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Im Rüböl als Glyzerid. Flüssig; gibt kein festes Elaidin.

Cheiranthussäure $C_{18}H_{34}O_2$. Im Goldlacksamen. Weiße, seidenglänzende, nadelförmige Kristalle. Smp. 30°. $n_{D40} = 1,4536$. Inaktiv. Gibt mit alkalischem Permanganat Dioxystearinsäure.

Petroselinsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Im Oel der Petersiliensamen und wohl auch in anderen Umbelliferenölen. Smp. 33—34°. E. 27°. Spez. Gew. 0,8681 (40°).

---

[1]) P. Falciola, nach Chem. Zentralbl. **1911** I, 382.

[2]) 100 ccm absoluter Alkohol lösen bei wenig über 0°: 0,1 g Ammoniumstearat, 0,5 g Palmitat und 31 g Oleat. Bei Gegenwart beträchtlicher Mengen des letzteren wird die Löslichkeit der ersteren vermehrt.

[3]) Shukoff u. Schestakoff, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 67 (1903) 416.

Brechungsindex = 1,4533 (40°). Jodzahl 90,07. Mit salpetriger Säure entsteht eine Elaidinsäure vom Smp. 54°.

$Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Schwer in kaltem Weingeist und Aether, leicht in heißem Aether löslich.

$Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Nadeln (aus Benzol mit 5% Alkohol).

Amid $C_{18}H_{35}NO = C_{17}H_{33}CONH_2$. Nadeln. Smp. 76°.

Gadoleinsäure $C_{20}H_{38}O_2$. In Fischölen, besonders im Dorschlebertran. Kristalle. Smp. 24,5°. Jodzahl 80,3.

Geht durch Oxydation mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung in eine Dioxysäure (Smp. 127,5—128°) über.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$. Als Glyzerid besonders in Cruciferenölen.

Lange Nadeln (aus Weingeist). Smp. 33—34°. Sdp. 264° (15 mm). Leicht in 95%igem, schwer in kaltem 75%igem Weingeist löslich. Gibt mit salpetriger Säure die stereoisomere Brassidinsäure (Blättchen, Smp. 65°, E. 56°). Jodzahl 75,03. Reduktion führt zu Behensäure, Oxydation durch Kalischmelze zu Essigsäure und Arachinsäure.

$Pb(C_{22}H_{41}O_2)_2$. Schwer in kaltem Aether löslich (Unterschied von Oelsäure), leicht in heißem.

Amid $C_{22}H_{43}NO = C_{21}H_{41}CONO_2$. Smp. 84°.

Anilid $C_{28}H_{47}NO = C_{21}H_{41}CONH.C_6H_5$. Smp. 78°.

Trennung der Erucasäure von festen gesättigten und flüssigen Fettsäuren (zum Nachweis von Cruciferenölen in Oelgemischen) nach Holde, Marcusson und Schmitz[1]).

Die Lösung von 20—25 g Fettsäuren im doppelten Volum 96%igem Weingeist wird auf — 20° abgekühlt. Der vorwiegend aus gesättigten Fettsäuren bestehende Niederschlag wird im Kältetrichter bei — 20° abgesaugt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit dem vierfachen Volum Weingeist von 75 Volumprozent aufgenommen und auf — 20° unter Rühren ca. 1 Stunde abgekühlt. Der Niederschlag besteht zum größten Teil aus Erucasäure; doch kann auch bei deren Abwesenheit ein geringer Niederschlag entstehen. Es ist deshalb nötig, den Niederschlag durch Bestimmung des Schmelzpunktes, des Molekulargewichts und der Jodzahl (75,1) näher zu identifizieren. Man löst zu diesem Zweck den abgesaugten und mit abgekühltem 75%igem Weingeist nachgewaschenen Niederschlag nach Herausnahme des Filters aus der Kältemischung mit warmem Benzol oder Aether und untersucht den Abdampfrückstand.

---

[1]) Holde, Marcusson u. Schmitz, Zeitschr. f. angew. Chem. **23** (1910) 1266; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **21** (1911) 435.

Ueber den Nachweis von Erucasäure in Oelen vgl. auch Kreis, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene 4 (1913) 201.

b) Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Propiolsäure $C_3H_2O_2 = CH \vdots C . COOH$. Bei niedriger Temperatur seidenglänzende Kristalle. Smp. 6° (9°). Sdp. 102° (200 mm), 140—145°. Riecht essigsäureähnlich.

Sorbinsäure $C_6H_8O_2 = C_5H_7 . COOH$. In dem sog. Vogelbeer- oder Sorbinöl. Nadeln. Smp. 134,5° (143°). Sdp. 228° unter Zersetzung. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Weingeist. Mit Wasserdampf destillierbar.

Amid $C_6H_9NO = C_5H_7CONH_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). Smp. 168°.

Anilid $C_{12}H_{13}NO = C_5H_7CONH . C_6H_5$. Schuppen (aus 50%igem Weingeist). Smp. 153°.

Mikrochemie: 1. Silbernitrat führt einen Sorbinsäurekristall sofort in feine Nädelchen über, schließlich entstehen kleine Drusen und Sphärite; der Umriß des ursprünglichen Kristalls bleibt mehrere Stunden erhalten (Tunmann). 2. Brombromkaliumlösung (20% Kaliumbromid mit Brom gesättigt) verwandelt den Kristall sofort in tief braungelbe, ölige, fettglänzende Tropfen (Tunmann)[1].

Linolsäure

$C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31}COOH = CH_3(CH_2)_4CH:CH.CH_2CH:CH(CH_2)_7COOH$. Im Leinöl und vielen anderen trocknenden und halbtrocknenden Oelen als Glyzerid.

Flüssiges, auch bei — 18° nicht erstarrendes Oel. Sdp. 229 bis 231° (16 mm). Spez. Gew. 0,9206 (14°). Leicht in Weingeist und Aether löslich. Gibt mit salpetriger Säure kein festes Isomeres. Die mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende Sulfosäure ist in Petroläther unlöslich. Oxydiert sich leicht an der Luft. Reduktion (z. B. mit Phosphor und Jodwasserstoff) liefert Stearinsäure, Oxydation mit verdünntem kaltem Permanganat Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$, eine Tetraoxystearinsäure (siehe S. 312). Jodzahl 181,14.

$Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Leicht löslich in Benzol und Petroläther (Unterschied vom Oleat).

---

[1]) Tunmann, Apotheker-Ztg. 27 (1912) 974.

$Pb(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Löslich in Aether.

Tetrabromid $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Smp. 114—115°. Leicht in Weingeist, Aether, Benzol, schwer in Petroläther löslich.

Nachweis der Linolsäure (Farnsteiner)[1].

Man bromiert die Fettsäuren (oder besser nach vorheriger Trennung die ungesättigten Fettsäuren allein), indem man die Lösung der Säuren in Chloroform (etwa 1 : 10) mit einer Lösung von Brom in Chloroform (ebenfalls etwa 1 : 10) mischt. Nach einiger Zeit vertreibt man Chloroform und Brom und nimmt den Rückstand mit abgekühltem Petroläther auf (man kann auch direkt in Petrolätherlösung bromieren). Linolsäuretetrabromid bleibt ungelöst, Oelsäurebromid geht in Lösung, bei zu starker Bromierung entstehen aber auch ätherlösliche, höher bromierte Derivate der Linolsäure. Das Linolsäuretetrabromid kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Vgl. auch S. 311.

Tairinsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Als Glyzerid in Früchten von Picramniaarten. Smp. 50,5°. Tetrabromid $C_{18}H_{32}B_4O_2$. Smp. 125°.

Telfairiasäure $C_{18}H_{32}O_2$. Als Glyzerid im Fett von Telfairia pedata. E. + 6°. Tetrabromid $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Smp. 57—58°.

Eläomargarinsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Als Glyzerid im chinesischen Holzöl (Tungöl). Rhombische Tafeln. Smp. 48°.

c) Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

α-Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2 = C_{17}H_{29}COOH$. Im Leinöl und anderen trocknenden Oelen.

Farbloses, sich leicht unter Braunfärbung oxydierendes Oel. Löslich in 10 Teilen Petroläther, leicht in Weingeist und Aether. Spez. Gew. 0,9046 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Jodzahl 273,8.

Oxydation mit Permanganat siehe S. 312.

Gibt mit salpetriger Säure kein festes Isomeres.

Das Bleisalz ist in Aether löslich, das Ammoniumsalz auch in verdünntem Weingeist.

$Zn(C_{18}H_{29}O_2)_2 + \frac{1}{2} ZnO$. Smp. 72—73°. Löslich in etwa 16 Teilen heißem Weingeist, weniger in kaltem.

Hexabromid $C_{18}H_{30}Br_6O_2$. Kristallinisch. Smp. 180—181° (179°). Kaum löslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Weingeist, Aether und Eisessig.

---

[1]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2 (1899) 17.

Trennung der Linol- und Linolensäure von Oelsäure.

Verfahren von Farnsteiner[1]). Beruht darauf, daß Bariumoleat in einem Gemisch von 100 Teilen Benzol und 5 Teilen 95%igem Weingeist sehr schwer löslich ist[2]), während die Bariumsalze der höher ungesättigten (und der gesättigten) Fettsäuren sich darin leicht lösen. Man stellt sich die Bariumsalze der Fettsäuren her, indem man die neutralisierte weingeistfreie Seifenlösung mit Bariumchloridlösung heiß fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann mit obigem Gemisch zur Lösung erwärmt und bei niedriger Temperatur (5—10°) abkühlen gelassen. Das abgeschiedene Bariumoleat wird dann noch mehrmals derselben Operation unterworfen. In den Filtraten befinden sich die Ba-Salze der höher ungesättigten (und eventuell der gesättigten) Fettsäuren. Quantitativ ist nach Lewkowitsch dieses Verfahren nicht.

Trennung der Linol- von der Linolensäure.

Die Bromierungsprodukte werden mit Aether behandelt, in dem das Hexabromid der Linolensäure schwer, das Tetrabromid der Linolsäure leicht löslich ist[3]).

Von Matthes und Boltze[4]) ist die Trennung in folgender Weise ausgeführt worden: 27 g Fettsäure wurde in 240 g Eisessig und 40 g Aether gelöst und das Gemisch bis auf + 5° abgekühlt. Hierzu wurde tropfenweise unter steter Kühlung eine Brom-Eisessigmischung (10 ccm Brom + 20 ccm Eisessig) fließen gelassen, bis die braune Farbe nicht mehr verschwand. Nach 6stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit 100 ccm Aether und so viel Alkohol nachgespült, bis die saure Reaktion verschwunden war, und bei 100° getrocknet. Das Hexabromid[5]) wurde aus Benzol umkristallisiert. Die in Lösung gebliebenen bromierten Fettsäuren wurden in einen Scheidetrichter von 5 Liter Inhalt gegossen, viel destilliertes Wasser hinzugegeben, mehrmals kräftig durchgeschüttelt und über Nacht offen stehen gelassen. Nachdem (nach mehreren Tagen) die Flüssigkeit farblos geworden, wurde das Bromidgemisch mit Wasser gekocht, im

---

[1]) Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2** (1899) 9; **6** (1903) 162.

[2]) 100 ccm obigen Gemisches lösen bei 10° 0,01 g Bariumoleat.

[3]) Vgl. auch Hehner u. Mitchell, The Analyst **1898**, 318.

[4]) Matthes u. Boltze, Archiv d. Pharm. **250** (1912) 222.

[5]) Ueber die Reduktion des Hexabromids nach Bedford siehe Arch. d. Pharm. **250** (1912) 223.

Scheidetrichter vom Wasser getrennt und gelinde erwärmt durch ein trockenes Filter filtriert. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde mit gekühltem Petroläther (Sdp. 40—60°) aufgenommen, abfiltriert, der Petroläther verdampft und diese Operation so oft wiederholt, bis das Bromidgemisch in der Kälte nichts mehr Festes abschied. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wurde mit wenig gekühltem Petroläther ausgewaschen, in etwa 1 Liter siedendem Petroläther gelöst und diese Lösung 24 Stunden in den Eisschrank gestellt, worauf sich das Linolsäuretetrabromid ausschied.

Nachweis von Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure nach Hazura[1]).

Das Verfahren beruht darauf, daß die genannten Säuren durch Oxydation mit Permanganat in hydroxylierte Säuren mit verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen übergehen und zwar so, daß an der Stelle jeder Doppelbindung eine OH-Gruppe entsteht. Die betreffenden Säuren sind:

Dihydroxystearinsäure $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ (aus Oelsäure). Smp. 137°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether und kaltem Weingeist, leicht in heißem Weingeist löslich. Bariumsalz unlöslich in Wasser.

Sativinsäure $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ (aus Linolsäure). Smp. 173°. Mikroskopische, langgestreckte Nadeln. Merklich löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aether, schwer in kaltem, besser in heißem Weingeist löslich. Bariumsalz unlöslich in Wasser.

Nach H. Meyer und R. Beer[2]) existiert noch eine β-Form der Sativinsäure mit dem Smp. 162—163°.

Linusinsäure $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ (aus Linolensäure). Smp. 203 bis 205°. Abgestumpfte rhombische Tafeln. Löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, kaltem und heißem Weingeist, unlöslich in Aether. Bariumsalz schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ (wahrscheinlich gleichfalls aus Linolensäure). Nadeln. Smp. 173—175°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, unlöslich in Aether, löslich in Weingeist, Bariumsalz schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Die Untersuchung nach der Hazuraschen Methode wird folgendermaßen vorgenommen: 30 g der flüssigen Fettsäuren neutralisiert man mit 36 g Kalilauge (spez. Gew. 1,27), löst in 2000 ccm Wasser

---

[1]) Hazura, Monatsh. f. Chem. **1887**, 147, 156, 260; **1888**, 180, 198, 469, 478, 941, 947; **1889**, 190.

[2]) H. Meyer u. R. Beer, Monatsh. f. Chem. **33** (1912) 311.

und läßt in die Lösung 2 Liter einer 1½ %igen Lösung von Kaliumpermanganat in dünnem Strahl unter ständigem Umrühren einfließen. Nach 10 Minuten bringt man unter weiterem Umrühren so viel schweflige Säure (in Lösung oder als Gas) hinzu, daß der Manganschlamm in Lösung geht und die Flüssigkeit schwach sauer reagiert. Als Niederschlag bleiben Dioxystearinsäure und Sativinsäure, gelöst sind die beiden Linusinsäuren.

Der Niederschlag wird, nachdem man etwaige der Oxydation entgangene Säuren mit ein wenig Aether weggewaschen hat, mit Aether (2 Liter auf je 20 g Niederschlag) extrahiert. Das in Aether Unlösliche wird mehrmals mit viel Wasser ausgekocht. Aus der möglichst heiß filtrierten Flüssigkeit scheiden sich bei Gegenwart von Sativinsäure deren Kristalle[1]) aus. Man identifiziert sie in jeder einzelnen Fraktion durch Bestimmung des Schmelzpunktes, des Molekulargewichtes und der Acetylzahl. Was etwa sich nicht in Wasser löst, besteht meist aus Dihydroxystearinsäure. Deren Hauptmasse befindet sich aber im Aetherlöslichen und scheidet sich aus, wenn man die ätherische Lösung auf 150 ccm einengt. Man kristallisiert die sich ausscheidenden Kristalle vor der Prüfung noch zweimal aus Weingeist um.

Das die Linusinsäuren enthaltende Filtrat wird, nachdem man es mit Kalilauge neutralisiert und auf $^1/_{12}$ bis $^1/_{14}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft hat, mit Schwefelsäure angesäuert. Der entstehende Niederschlag wird, nachdem er abfiltriert und an der Luft getrocknet ist, zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether gewaschen. Das in Aether Unlösliche wird zuerst aus Alkohol und dann aus Wasser umkristallisiert. Nimmt man wenig Wasser, so kristallisiert die Linusinsäure aus, die Isolinusinsäure bleibt in der Mutterlauge.

d) Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Isansäure $C_{14}H_{20}H_2$. In den Isanosamen. Blättrige Kristalle. Smp. 42°. Löslich in Weingeist, Benzol u. dgl. Färbt sich an der Luft durch Oxydation rosa. Addiert 2 Mol. Brom.

Clupanodonsäure $C_{18}H_{28}O_2$. Im Sardinen- und Waltran. Bildet ein Oktobromid.

---

[1]) Nach H. Meyer u. R. Beer hält die Sativinsäure sehr hartnäckig Dioxystearinsäure fest, so daß diese durch Umkristallisieren nicht völlig zu entfernen ist. Eine Entfernung der Verunreinigung gelingt, wenn man die Sativinsäure mit viel ausgeglühtem Sand verreibt und dann mit siedendem Aether extrahiert.

Nachweis von Fischölen in anderen Oelen, besonders Leinöl, vermittels der Oktobromidprobe [Lewkowitsch[1]), Marcusson-v. Huber[2])].

Der Nachweis beruht darauf, daß die aus Transäuren darstellbaren Oktobromide sich in Benzol sehr schwer lösen und erst über 200° sich unter Schwärzung zersetzen, während die Hexabromide wie Linolensäurehexabromid in siedendem Benzol löslich sind und bei ca. 175° schmelzen.

„10 ccm der in üblicher Weise abgeschiedenen Fettsäuren werden mit 200 ccm Halphenscher Bromierungsflüssigkeit (28 Vol. Eisessig, 4 Vol. Nitrobenzol, 1 Vol. Brom) versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man den Niederschlag auf einer kleinen Nutsche unter Verwendung einer Filterscheibe aus dickem Filtrierpapier ab, wäscht mit Aether in der Kälte aus und erwärmt dann den vom Filter abgetrennten Niederschlag mit reichlichen Mengen Benzol (auf 2 g Niederschlag etwa 100 ccm Benzol) zum Sieden. Geht hierbei die gesamte Masse leicht in Lösung, so sind Fischöle nicht zugegen. Bleibt ein Teil ungelöst[3]), so ist dieser auf seinen Schmelzpunkt zu prüfen. Liegt der Smp. oberhalb 190°, so ist Tran in dem zu prüfenden Oel enthalten. Durch nochmaliges Auskochen mit Benzol kann der Smp. weiter erhöht werden." Empfindlichkeit: 10% Tran in Leinöl.

IV. Hydrocyclische Fettsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Hydnocarpussäure $C_{16}H_{28}O_2 = C_{15}H_{27}COOH$. In den Samen von Taraktogenos Kurzii, Chaulmugrasamen, Hydnocarpusarten und wohl noch anderen Bixaceensamen. Glanzlose Blättchen oder lange Nadeln. Smp. 60,4°. $[\alpha]_{D20} = +70°$. Jodzahl 100.

Chaulmugrasäure $C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31}COOH$. Vorkommen wie bei der obigen Säure. Glänzende Blättchen oder lange büschelförmige Nadeln. Smp. 68,5—69,5°. Sdp. 247—248° (20 mm). Optisch aktiv. $[\alpha]_{D20} = +61,9°$. Kristallisiert am besten aus 90%igem Weingeist. Jodzahl 90.

---

[1]) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette, Wachse (1905) I, 399.

[2]) Marcusson u. v. Huber in J. Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Oele und Fette (1911), 73.

[3]) Dieser wird zweckmäßig durch Filtration im Heißwassertrichter abgetrennt, um Ausfallen von Hexabromiden während der Filtration zu vermeiden.

V. Aromatische Säuren mit gesättigter Seitenkette.

Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5COOH$. Weit verbreitet im Pflanzenreich, zum Teil verestert oder glykosidisch gebunden.

Monokline Blättchen oder Nadeln. Smp. 121,4°. Sdp. 249,2°. Sublimiert leicht ohne Zersetzung; kann deshalb auch aus benzoesäurehaltigen Substanzen leicht heraussublimiert werden (Nestler)[1]. Auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schwer löslich in kaltem Wasser (bei 0° 1 : 640, bei 17,5° 1 : 373), leichter in siedendem, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform u. dgl.

$Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Weißer pulveriger Niederschlag in der Lösung von Benzoaten durch Bleiacetat. Löslich im Ueberschuß von Bleiacetat. Wird aus dieser Lösung beim Kochen ausgeschieden, am besten auf Zusatz von Natriumcarbonat bis zur leichten Trübung, und zwar in Form von Stäbchen, schiefwinkligen Kreuzen und unregelmäßigen Sternchen (Behrens)[2].

$AgC_7H_5O_2$. Weißer Niederschlag. Entsteht in Lösungen freier Benzoesäure mit Silbernitrat erst auf Zusatz von Natriumacetat, dann in Form von kurzen Nadeln in Häufchen oder Büscheln; aus Ammoniumbenzoat und Silbernitrat schwach polarisierende Blättchen, die oft gebogen und gedreht sind (Behrens).

Benzamid $C_7H_7NO = C_6H_5CONH_2$. Monokline Tafeln. Smp. 128° (130°). Etwas in siedendem Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether und siedendem Benzol, schwer in kaltem.

Benzanilid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5 . NH . (C_6H_5CO)$. Blättchen. Smp. 160—161°. Schwer in Aether löslich.

Benz-p-Toluidid $C_{14}H_{13}NO = C_6H_4 . CH_3 . NH . (C_6H_5CO)$. Nadeln. Smp. 158°. Sdp. 232°. Leicht in Weingeist löslich.

Reaktionen: 1. Fällung der Benzoate (nicht der freien Säure) mit Bleiacetat und Silbernitrat siehe oben.

2. Eisenchlorid fällt aus der neutralisierten Lösung fast sämtliche Benzoesäure als flockigen braunen Niederschlag, zersetzbar durch Säuren und Alkalien. Der Niederschlag besteht im wesentlichen aus dem Monobenzoat der Hexabenzoatotriferribase $\left[Fe_3{(C_6H_5COO)_6 \atop (OH)_2}\right]C_6H_5COO$ (R. F. Weinland und A. Herz)[3].

---

[1]) Nestler, Ber. d. deutsch. bot. Gesellsch. **27** (1909) 63.

[2]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse, Org. T. IV, 72.

[3]) Weinland u. Herz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **45** (1912) 2662.

Die Eisenchloridreaktion wird beträchtlich empfindlicher, wenn man eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung (20-fache Verdünnung des offizinellen Präparats) dazu verwendet. Trübung tritt dann noch in 0,075%iger Lösung ein (Denigès)[1]).

3. Esterreaktion. Man erwärmt vorsichtig mit Weingeist und konzentrierter Schwefelsäure oder man erwärmt ein Gemisch der Säure mit äthylschwefelsaurem Kali: Charakteristischer Geruch nach Benzoesäureäthylester.

4. Reduktion zu Benzaldehyd. a) Man versetzt bei Gegenwart von Wasser mit Natriumamalgam im lose verschlossenen Reagenzglas. Nach einiger Zeit ist die Bildung des Benzaldehyds durch den Geruch zu konstatieren. b) Man dampft mit überschüssigem Kalkwasser und ameisensaurem Calcium zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand in einem Reagenzglas.

5. Oxydation zu Salicylsäure. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Benzoesäure mit je einem Tropfen 0,3%igem Wasserstoffperoxyd[2]) und verdünnter Eisenchloridlösung (1% Fe), dann tritt langsam in der Kälte, rascher beim Einhängen des Reagenzglases in ein siedendes Wasserbad die von der Salicylsäure-Eisenreaktion herrührende Violettfärbung ein (A. Jonescu)[3]). Die Empfindlichkeit der Reaktion ist abhängig von dem Verhältnis zwischen Wasserstoffperoxyd und Benzoesäure. Am besten nimmt man auf je 1 mg Benzoesäure 3—5 Tropfen der Wasserstoffperoxydlösung. Man kann auch beides zunächst zusammen 5 Minuten im Wasserbad erhitzen und nach dem Abkühlen 1—3 Tropfen der Eisenchloridlösung zusetzen (v. d. Heide und Jacob)[4]). Nach

---

[1]) Denigès, Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux **51** 297, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913) 696.

[2]) Man kann die Benzoesäure auch durch Kalischmelze in Salizylsäure überführen. E. Polenske (Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **38** [1911] 149) hat dafür folgende Vorschrift gegeben: „Der die zu prüfende Substanz und 2 g grobgepulvertes Aetzkali enthaltende Silbertiegel (Gewicht 28 g, Höhe 4 cm, Bodenweite 2 cm) wird so tief in ein Tondreieck gestellt, daß der Tiegelboden von der Oeffnung eines Bunsenbrenners bei 3 cm hoher Flamme 2½ cm entfernt ist und die Flammenspitze beinahe die ganze Bodenfläche des Tiegels berührt.

Nachdem das Aetzkali während des Umrührens mit einem starken Platindraht innerhalb 35—45 Sekunden geschmolzen ist, wird die Schmelze noch weitere 2 bis höchstens 2½, im ganzen also etwa 3 Minuten lang erhitzt. Während dieser Zeit macht sich plötzlich eine lebhaftere Reaktion unter Graufärbung der Schmelze bemerkbar."

[3]) A. Jonescu, Journ. Pharm. Chim. **29** (1909) 523.

[4]) v. d. Heide u. Jacob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **19** (1910) 137.

Denigès erhitzt man 4 ccm wäßrige Benzoesäurelösung, 0,2 ccm Essigsäure, 0,2 ccm Eisenchlorid und 0,2 ccm Wasserstoffperoxyd 10—15 Sekunden zum Sieden. (Empfindlichkeit 0,5 mg Benzoesäure.)

Die Reaktion tritt in der Kälte (Beginn nach 30 Sekunden) ein, wenn man 10 ccm der 1—5 mg Benzoesäure enthaltenden Lösung mit 3 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 : 10), 3 Tropfen verdünntem Wasserstoffperoxyd (1 : 10) und zuletzt mit 3 Tropfen einer 3%igen Ferrosulfatlösung versetzt. Empfindlichkeit: 0,1—0,2 mg (Fleury)[1]).

6. Reaktion von Mohler[2]): Man nitriert die Benzoesäure zu 1,3-Dinitrobenzoesäure (5) $C_6H_3(NO_2)_2COOH$, die dann durch Schwefelammonium zu den rotbraunen Ammoniumsalzen der entsprechenden Mono- oder Diaminoverbindung reduziert wird:

$$C_6H_3 . \overset{1}{NO_2} . \overset{3}{NH_2} . \overset{5}{COONH_4} \quad \text{und} \quad C_6H_3 . \overset{1}{NH_2} . \overset{3}{NH_2} . \overset{5}{COONH_4}.$$

Ausführung nach v. d. Heide und Jacob[3]): Man erhitzt mit 5 bis 10 Tropfen (nicht mehr) konzentrierter Schwefelsäure und einer Federmesserspitze voll Kaliumnitrat 10 Minuten im Glyzerinbad auf 120—130° (oder 20 Minuten im siedenden Wasserbad). Zur erkalteten Flüssigkeit gibt man 1 ccm Wasser und macht dann deutlich ammoniakalisch. Man kocht auf, um Ammonnitrit zu zerstören. Nach dem Abkühlen läßt man vorsichtig einen Tropfen Schwefelammonium auf die Oberfläche der Flüssigkeit fließen. Bei positivem Ausfall entsteht ein intensiv gefärbter rotbrauner Ring, dessen Farbe sich beim Schütteln der ganzen Flüssigkeit mitteilt. Die Färbung hellt beim Erhitzen auf und geht in Grünlichgelb über (Unterschied von Salicyl- und Zimtsäure, da deren Amidosäuren hitzebeständig sind). Empfindlichkeit bei reiner Benzoesäure: Noch mit 0,1 mg deutlich braungelbe Färbung.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,62 und 1,645 (Bolland)[4]). 2. Aus der Lösung in Natronlauge scheidet sich die Benzoesäure auf Zusatz von Säure in fächer- oder rosettenartigen Aggregaten ab, „deren Formen an Zweige von Thuja und Zypressen erinnern" (Behrens)[5]), außerdem „langgestreckte Kristallfelder, die aus vielen annähernd in gleicher Richtung aneinandergereihten, rektangulären Lamellen bestehen" (Haushofer)[6]).

---

1) Fleury, Journ. Pharm. Chim. [VII] 8 (1913) 460.

2) Mohler, Bull. Soc. Chim. [3] 3 414, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 202.

3) v. d. Heide u. Jacob, l. c. S. 316.

4) Bolland, nach F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911), S. 169.

5) Behrens, l. c.

6) Haushofer, Mikroskopische Reaktionen (1885), S. 71.

Nachweis von Benzoesäure neben anderen Säuren.

1. Neben nichtflüchtigen Säuren allgemein durch Sublimation.

2. Neben Salicylsäure. a) Man behandelt die alkalische Lösung mit Permanganat, bis die Rotfärbung bestehen bleibt, zerstört mit schwefliger Säure das überschüssige Permanganat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und setzt so viel schweflige Säure hinzu, daß der Braunstein eben gelöst wird. Da die Salicylsäure durch das Permanganat zerstört wird, so geht beim folgenden Ausäthern nur Benzoesäure in Lösung (v. d. Heide und Jacob)[1]. b) Man fällt aus neutraler Lösung mit Eisenchlorid und wäscht so lange aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Auf dem Filter bleibt „Ferribenzoat" zurück. c) Man versetzt die wäßrige Lösung der Säuren mit Bromwasser, filtriert von der ausgeschiedenen Bromverbindung (siehe S. 365) ab, beseitigt das überschüssige Brom im Filtrat mit schwefliger Säure und äthert dann daraus die Benzoesäure aus.

3. Neben Zimtsäure. Durch Ueberführung in Salicylsäure und die Mohlersche Reaktion.

Zur Trennung von Benzoe- und Zimtsäure läßt sich das Natriumsulfitverfahren verwenden (siehe S. 301 Anm. 2).

Nachweis der Benzoesäure in Nahrungsmitteln u. dgl.

Sehr häufig wird es genügen, das angesäuerte Material der Wasserdampfdestillation zu unterwerfen und die Destillate auszuäthern. Die Reinigung der Rückstände kann häufig durch Sublimation erfolgen.

1. In Milch. a) Verfahren von E. Meißl[2]. 250—500 ccm mit Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemachte Milch werden zuerst auf den vierten Teil und dann nach Zusatz von Gipspulver zur Trockene verdampft. Die Masse wird fein gepulvert, dann nach Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure 3—4mal mit kaltem 50%igem Weingeist ausgezogen. Die mit Barytwasser neutralisierten weingeistigen Auszüge werden auf ein kleines Volumen eingedampft, und der Rückstand nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird in wäßriger Lösung mit je einem Tropfen Natriumacetat und Eisenchloridlösung versetzt (kann natürlich auch zu anderen Reaktionen verwendet werden).

b) Verfahren von Breustedt[3] (mit Abänderungen von E. Phi-

[1]) v. d. Heide u. Jacob, l. c.

[2]) E. Meißl, Zeitschr. f. anal. Chem. **21** (1882) 531.

[3]) Breustedt, Arch. d. Pharm. **237** (1899) 170; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2** (1899) 866.

lippe)[1]. „100 ccm der gut durchgemischten Milch werden in einem geräumigen Becherglase mit 40 ccm Fehlingscher Kupfersulfatlösung und 10 ccm N/1-Natronlauge versetzt. Hierauf fügt man noch 150 bis 200 ccm Wasser hinzu, so daß also eine Gesamtflüssigkeitsmenge von 300—350 ccm erhalten wird, und rührt mit einem Glasstabe kräftig um. Nach wenigen Minuten kann abfiltriert werden. Das vollkommen klare Filtrat wird in einen Scheidetrichter gebracht und nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure 2—3mal mit Aether ausgeschüttelt. Die sorgfältig abgetrennten Aetherauszüge werden durch ein Faltenfilter gegossen und in einer flachen Glasschale von etwa 5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe bei gelinder Wärme auf dem wesentlich unter Siedetemperatur gehaltenen Wasserbade langsam verdunstet. Zeigt der hinterbleibende Rest nach dem Erkalten deutliche Neigung zur Kristallisation, was stets der Fall ist, wenn wenigstens 2 mg Benzoesäure oder Salicylsäure pro 100 ccm Milch anwesend sind, so bedeckt man die Glasschale mit einem über deren Rand etwas hinausragenden und mit der konvexen Seite nach unten liegenden Uhrglase, bringt in die Konkavität des Uhrglases etwas kaltes Wasser und unterwirft das Ganze der Sublimation.“ Die Benzoesäure weist man dann nach Jonescu nach. Kristallisiert der Rückstand nicht, so nimmt man mit Alkali auf und prüft nach Mohler (vgl. S. 317 u. 320/321).

c) Verfahren von C. Revis[2]. 100 ccm Milch werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 5 ccm 10%iger Sodalösung alkalisch gemacht und in siedendem Wasser 2—3 Minuten erhitzt. Dann werden 10 ccm 20%ige Chlorcalciumlösung hinzugefügt, worauf bis zum völligen Koagulieren weiter erhitzt wird. Die abfiltrierte und mit Salzsäure neutralisierte Lösung wird mit 10 ccm Fehlingscher Kupfersulfatlösung (ohne Tartrat!), darauf mit 10 ccm Aetzkalilösung (3,118/100 ccm) versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit 50 ccm Aether ausgeschüttelt, der die Benzoesäure aufnimmt.

2. In Wein. Verfahren von v. d. Heide und Jacob[3] (mit einer Abänderung von Polenske)[4]. 50 oder mehr ccm Wein werden alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm eingedampft. Der Rückstand wird mit 5—10 ccm 20%iger Schwefel-

---

[1]) E. Philippe, Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene 2 (1911) 377, 435.

[2]) C. Revis, The Analyst 37 346, nach Chem. Zentralbl. 1912 II, 1067.

[3]) v. d. Heide u. Jacob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 19 (1910) 138.

[4]) Polenske, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 38 (1911) 149.

säure angesäuert. Das klare Filtrat (+ Waschwasser) wird 3mal mit je 15 ccm Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird 3mal mit 3 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen und dann mit verdünnter Lauge (1—5 ccm N/3-Lauge) ausgeschüttelt. Die alkalische (mit Tüpfelprobe festzustellen!) Lösung wird auf dem Wasserbad anteilweise mit 5%iger Permanganatlösung versetzt, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Durch schweflige Säure beseitigt man den Ueberschuß des Permanganats, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, bringt den Braunstein durch weiteren vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure gerade in Lösung und äthert nochmals aus. Die ätherische Lösung wird 3mal mit je 3 ccm Wasser gewaschen und dann an mäßig warmem Ort verdampft.

Eine reinere Säure erhält man, wenn man den letzten ätherischen Auszug einer Wasserdampfdestillation unterwirft, das Destillat ausäthert und dann den Aether verdunsten läßt.

Will man die letzten Anteile flüchtiger Säuren entfernen, so läßt man den Abdampfrückstand über Kali im Vakuum 24 Stunden stehen und kristallisiert aus heißem Wasser um.

3. In Himbeersaft. E. Späth[1]) empfiehlt, die mit Sand eingedampfte Siruplösung nach dem Ansäuern direkt wiederholt mit Aether auszuziehen. Den Aetherauszug verdunstet man und reinigt den Rückstand durch Auflösen in Wasser und wiederholte Extraktion mit Aether.

4. In Fetten. a) Vorschlag des Kaiserlichen Gesundheitsamts[2]). „50 g Fett werden in einem verschlossenen Kolben auf dem Wasserbad geschmolzen und mit 100 ccm (bei Fett mit sehr hohem Säuregrad entsprechend mehr) einer erwärmten, etwa $^1/_{10}$ normalen wäßrigen Natriumbicarbonatlösung 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wird der Kolben auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis sich die wäßrige Flüssigkeit klar oder milchig trüb abgeschieden hat. Die von dem Fette abgegossene Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das klare Filtrat wird in einem Scheidetrichter mit 25 ccm Aether kräftig ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zweimal mit 5 ccm Wasser gewaschen und mit 2 ccm $^1/_2$ normaler Alkalilauge ausgeschüttelt. Der alkalische Auszug wird in einem Probierrohr bei 110 bis 115° zur Trockene eingedampft.

Den erkalteten Rückstand erhitzt man mit 8—10 Tropfen (nicht

---

[1]) E. Späth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 925.

[2]) Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt. Heft 2 (1912) 49.

mehr) konzentrierter Schwefelsäure und etwa 0,1 g Kaliumnitrat 10 Minuten lang im Glyzerinbad auf 120—130°. Nach dem Erkalten fügt man etwa 1 ccm Wasser hinzu, macht deutlich ammoniakalisch und erhitzt zum Kochen. Auf die Oberfläche der wieder erkalteten Lösung läßt man vorsichtig einen Tropfen Schwefelammoniumlösung fließen. Waren Benzoesäure oder Benzoate vorhanden, so entsteht dabei ein rotbrauner Ring, der bei längerem Kochen der Flüssigkeit wieder verschwindet."

b) Verfahren von K. Fischer und O. Gruenert[1]. „50 g Butter werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 150 ccm 1%iger Natriumbicarbonatlösung 5 Minuten unter wiederholtem Umschütteln gekocht. Falls die Flüssigkeit, wie es bei alter Butter bisweilen vorkommt, stark schäumt, ist mittels eines Handgebläses von Zeit zu Zeit etwas Luft einzublasen.

Die noch heiße Flüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht und die wäßrige Lösung, welche die Benzoesäure als Natriumbenzoat enthält, von dem Fette getrennt. Die trübe alkalische Flüssigkeit wird dann unter Zusatz von Dimethylorange als Indikator mit ½ normaler Schwefelsäure neutralisiert und, um schnell ein klares Filtrat zu erhalten, mit 10 ccm Fehlingscher Kupfersulfatlösung und weiter mit 10 ccm einer Kalilauge versetzt, welche 31,15 g Kaliumhydroxyd im Liter enthält. Die Flüssigkeit muß nach dem Absetzen des Niederschlags noch ganz schwach sauer oder neutral reagieren. Alsdann wird durch ein Faltenfilter filtriert, das klare Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wird einige Male mit wenig Wasser gewaschen und der Aether auf dem Wasserbad bei gelinder Wärme und mit Hilfe eines Luftstromes verdunstet. Der Rückstand wird zu den einzelnen Prüfungen benutzt."

Vgl. auch W. Friese, Pharm. Zentralhalle 52 (1911) 1201.

5. In Fleisch. Verfahren von K. Fischer und O. Gruenert[2]. „50 g der fein zerkleinerten Fleischmasse werden in einem Becherglase mit 100 ccm 50%igem Alkohol gut durchmischt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ½ Stunde lang unter öfterem Umrühren ausgelaugt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt des Becherglases auf ein Gazetuch gebracht und abgepreßt. Die abgepreßte Flüssigkeit wird alsdann alkalisch gemacht und so lange auf dem Wasserbad er-

[1] K. Fischer u. O. Gruenert, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 20 (1910) 580.

[2] K. Fischer u. O. Gruenert l. c.

wärmt, bis der Alkohol verschwunden ist. Alsdann wird die Flüssigkeit auf etwa 50 ccm aufgefüllt, mit 5 g Chlornatrium versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtriert und das klare Filtrat im Schütteltrichter mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen und bei mäßiger Wärme verdunstet. Der Aetherrückstand wird zu den weiteren Prüfungen verwendet."

Ueber den Nachweis von Benzoesäure in Hackfleisch vgl. A. Krüger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 12.

Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) $C_8H_8O_2 = C_6H_5 . CH_2 . COOH$. Produkt der Eiweißfäulnis. Blättchen. Smp. 76,5°. Sdp. 265,5°. Gut löslich in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Hydrozimtsäure (β-Phenylpropionsäure) $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5CH_2CH_2COOH$. Produkt der Eiweißfäulnis.

Monokline Prismen (aus Weingeist); Nadeln (aus Wasser). Smp. 48,7°. Sdp. 279—280°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in 120 Teilen Wasser von 20°, leichter in heißem, leicht in Weingeist.

VI. Aromatische Säuren mit ungesättigter Seitenkette.

Zimtsäure (trans-Zimtsäure, β-Phenylacrylsäure)

$$C_9H_8O_2 = C_6H_5 . CH : CH . COOH.$$

In vielen pflanzlichen Sekreten.

Monokline Säulen (aus Weingeist). Smp. 133°. Sdp. 300°. Bei längerem Erhitzen erfolgt Zerfall in Styrol und Kohlensäure. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Schwer löslich in kaltem (1 : 3500 Teilen von 17°), leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Löslich in 16,8 Teilen Chloroform (15°), 109,6 Teilen Schwefelkohlenstoff (15°) und etwa 1000 Teilen kaltem Ligroin, leichter in heißem.

$Ca(C_9H_7O_2)_2$. Nadeln. Löslich in 608 Teilen Wasser (17,5°).

$Pb(C_9H_7O_2)_2$. Schwer löslicher amorpher Niederschlag.

$Ag(C_9H_7O_2)$. Schwer löslicher Niederschlag.

Zimtsäurebromid $C_9H_8Br_2O_2$. Monokline Tafeln. Smp. 201°. Leicht in Aether, schwer in CS_2 löslich.

Zimtsäureamid $C_9H_9NO = C_8H_7CONH_2$. Blättrige Kristalle (aus Wasser). Smp. 141,5° (147°). Schwer in kaltem Wasser, gut in heißem Weingeist löslich.

Zimtsäureanilid $C_{15}H_{13}NO = C_6H_5C_2H_2CONH . C_6H_5$. Smp. 109°; 153° [?].

Reaktionen. 1. Die neutralisierte Lösung gibt mit Mangansulfat einen weißen, nach einiger Zeit gelb werdenden Niederschlag (Unterschied von Benzoesäure), mit Kobaltnitrat beim Erhitzen einen schwach violetten, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Bleiacetat und Calciumchlorid einen weißen Niederschlag.

2. Oxydation zu Benzaldehyd (und Benzoesäure):

$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5.CH:CH.CHO} + 5O = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5CHO} + 2CO_2 + H_2O$$

Versetzt man die freie Säure oder die schwach alkalisch gemachte Lösung mit Kaliumpermanganat (10%ige Lösung), so tritt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen Oxydation zu Benzaldehyd ein. Man erwärmt nur gelinde und verschließt das Reagenzglas. Nach dem Wiederöffnen ist der Bittermandelölgeruch zu bemerken. Stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst Oxydation zu Benzoesäure eintritt.

Die Oxydation zu Benzaldehyd kann auch durch andere Oxydationsmittel erfolgen, z. B. nach Jorissen [1]) durch Uransalze unter dem Einfluß der Sonne. Ist in dem Untersuchungsmaterial keine Benzoesäure vorhanden, so kann man auch bis zu dieser oxydieren und ihren Nachweis erbringen. Doch ist zu bedenken, daß Benzoesäure vielfach auch bei der Oxydation anderer aromatischer Körper auftritt.

3. Reaktion von Mohler (siehe S. 317). Zimtsäure verhält sich wie Benzoesäure, mit dem Unterschied, daß die Färbung beim Kochen nicht verschwindet.

Mikrochemie: 1. Das Sublimat liefert nach Erwärmung mit einem Tropfen Wasser gegabelte Blättchen und kleine Rechtecke mit negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung (Behrens) [2]). Nach O. Tunmann ist die Auslöschung schief.

2. Das Zimtsäuredibromid (aus der CS_2-Lösung der Säure mit Brom) bildet Blätterbüschel, deren Individuen rhomboidalen Umriß mit schiefer Auslöschung besitzen (Emich). Nach O. Tunmann [3]) läßt man Bromdampf direkt auf die Zimtsäure wirken.

3. Läßt man Silbernitrat auf Zimtsäure einwirken, so werden die Kristalle unansehnlich, zum Teil braun, und verlieren im polarisierten Licht ihre prächtigen Farben. Sie leuchten nur noch schwach grau auf, zum großen Teil gehen sie in Lösung (Unterschied von

---

[1]) Jorissen, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 630.

[2]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse, Org. T. IV, 92.

[3]) Tunmann, Pharm. Zentralh. **54** (1913) 133.

Benzoesäure, die sich zunächst auflöst und dann besser ausgebildete, lebhaft polarisierende Kristalle von Silberbenzoat bildet) (O. Tunmann)[1].

Trennung von Zimtsäure und Benzoesäure.

1. Man bromiert in CS_2-Lösung, destilliert nach 24 Stunden Brom und CS_2 ab und erhitzt dann bei 100°. Nur die Benzoesäure sublimiert über (de Jong)[2].

2. Durch vorsichtige Sublimation lassen sich Beschläge erzielen, die erst zumeist aus Benzoesäure bestehen (Behrens).

3. Durch das Natriumsulfitverfahren, siehe S. 301.

VII. Heterocyclische Säuren.

α-Pyrrolcarbonsäure (α-Carbopyrrolsäure) $C_5H_5NO_2 = C_4H_4N \cdot COOH$. Blätter. Smp. 208,5°.

Pyrokoll (α-Pyrrolcarbonsäureanhydrid) $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3N{<}^{CO}_{CO}{>}N \cdot C_4H_3$. Produkt der trockenen Destillation des Leims. Gelbliche Blättchen. Smp. 268°. Nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist löslich. Wird durch Kalilauge zu α-Pyrrolcarbonsäure aufgespalten.

α-Pyrrolidincarbonsäure siehe S. 632.

Hygrinsäure (N-Methyl-α-Pyrrolidincarbonsäure)

$$C_6H_{11}NO_2 + H_2O = C_4H_7N(CH_3) \cdot COOH + H_2O.$$

Oxydationsprodukt des Hygrins. Farblose Nadeln. Smp. 169° (wasserfrei). Löslich in Wasser und Weingeist.

Pyridinmonocarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N \cdot COOH$.

Pikolinsäure (α- oder o-Pyridincarbonsäure). Feine Nadeln. Smp. 134,5 bis 136° (137°). Sublimierbar. Leicht in Wasser und Weingeist löslich, kaum in Benzol. Wäßrige Lösung durch Ferrosulfat rotgelb.

Nikotinsäure (β- oder m-Pyridincarbonsäure). Farblose, nadelförmige Kristalle. Smp. 228—229° (232°). Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Keine Färbung mit Ferrosulfat.

Isonikotinsäure (Pyrrocinchomeronsäure, γ- oder p-Pyridincarbonsäure). Smp. 315° (in verschlossenem Rohr). Sublimiert bei gewöhnlichem Druck ohne zu schmelzen. Schwer in kaltem Wasser, kaum in Weingeist löslich. Keine Färbung mit Ferrosulfat. Die heiße wäßrige Lösung gibt mit Kupferacetat grünlichen kristallinischen Niederschlag.

Chinolinmonocarbonsäuren $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N \cdot COOH$.

Chinaldinsäure (α-Chinolinmonocarbonsäure. Farblose Nadeln

---

[1]) Tunmann, l. c. S. 323.

[2]) de Jong, Rec. trav. chim. Pays-Bas 28, 342, nach Chem. Zentralbl. **1910** I, 479.

$+ 2H_2O$. Smp. 156° (wasserfrei). Mit Eisenchlorid rotgelb. Bildet mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt roten Farbstoff.

β-*Chinolinmonocarbonsäure.* Kleine Tafeln. Smp. 275°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Cinchoninsäure (γ-Chinolinmonocarbonsäure). Glänzende Prismen $+ 2H_2O$. Smp. 254°. Schwer in Wasser und Weingeist löslich.

Atophan (2-Phenylchinolin-4-carbonsäure)

$C_{16}H_{11}NO_2$ = [Chinolinring mit C.COOH, CH, $C.C_6H_5$, N].

Kleine Nadeln. Smp. ca. 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und beim Erwärmen in Säuren. Geschmack bitterlich.

B. Zweibasische zweiwertige Säuren.

Der Eintritt einer zweiten Carboxylgruppe wirkt auf die physikalischen Eigenschaften ähnlich wie der einer OH-Gruppe. Vor allem steigt der Schmelzpunkt, so daß auch die niedersten Säuren schon fest sind. Die Wasserlöslichkeit ist bei den niederen Gliedern groß und sinkt bei den höheren. Die Löslichkeit in Weingeist ist im allgemeinen geringer, als bei den einbasischen Säuren mit gleichviel Kohlenstoffatomen; in Aether sind sie wenig, in Petroläther kaum löslich.

Einige Säuren dieser Gruppe sind unzersetzt flüchtig oder können wenigstens teilweise unzersetzt sublimiert werden. Andere zersetzen sich beim Erhitzen und zwar in verschiedener Weise, je nach der Anordnung der beiden Carboxylgruppen. Säuren, deren zwei Carboxylgruppen an verschiedenen, aber benachbarten C-Atomen sitzen, spalten Wasser ab und gehen in Anhydride über.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>O + H_2O$$

Aethylenbernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid.

Solche, deren COOH-Gruppen an einem C-Atom haften, gehen unter Abspaltung von CO_2 in einbasische Säuren über.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

Aethylidenbernsteinsäure — Propionsäure.

Die Anfangsglieder dieser Reihe sind ziemlich starke Säuren; Oxalsäure und auch noch Malonsäure sind beträchtlich stärker als Essigsäure; die höheren Glieder sind schwächer, je mehr die Carboxylgruppen voneinander entfernt sind.

I. Zweibasische gesättigte Säuren.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Oxalsäure	$C_2H_4O_2$	189,5°; 186—187° (wasserfrei)	(Zersetzung)
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	134° (132°, 130,3°)	(Spaltet CO_2 ab)
Aethylenbernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	185°	235° (unter Wasserabspaltung
Aethylidenbernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	135° (120—121°)	(Spaltet CO_2 ab)
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	97,5°	302—304°
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	153° (148°)	265° (100 mm)
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	105° (114°; 116°)	272° (100 mm)
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	141—142° (140°)	279° (100 mm)
Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$	107,5° (106°)	286,5° (100 mm)
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	134,5° (133—133,5°)	294,5° (100 mm)
Kampfersäure	$C_{10}H_{18}O_4$	187°	—
Nonomethylendicarbonsäure	$C_{11}H_{20}O_4$	110° (124°)	—
Dekamethylendicarbonsäure	$C_{12}H_{22}O_4$	125,5—127°	245° (10 mm)
Brassylsäure	$C_{13}H_{24}O_4$	114° (112°)	—
Dodekamethylendicarbonsäure	$C_{14}H_{26}O_4$	123°	—
Thapsiasäure	$C_{16}H_{30}O_4$	124°	—
Hexamethylendicarbonsäure	$C_{18}H_{34}O_4$	118°	—

Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O = (COOH)_2 + 2\,H_2O$. Weit verbreitet, hauptsächlich in Salzform im Pflanzenreich; kommt auch in tierischen Sekreten vor.

Monokline Prismen oder Säulen. Smp. der wasserhaltigen Säure 98°, der wasserfreien 186—187°; 189,5°. Gibt bei genügendem Erhitzen das Kristallwasser ab und sublimiert; letzteres rascher bei 150 bis 160°. Bei noch höherer Temperatur erfolgt Zerfall, zuerst in Kohlensäure und Ameisensäure, dann statt dieser Kohlenoxyd und Wasser [1]):

$$COOH\,.\,COOH = CO_2 + CO + H_2O.$$

Oxalsäure löst sich in 10,5 Teilen Wasser von 14,5°; in 2,5 Teilen kaltem, leichter in siedendem Weingeist, dabei jedoch zum Teil veresternd; in Aether schwer löslich.

[1]) Manche Oxalate, z. B. das Calciumsalz, geben beim Erhitzen Acetaldehyd:

$$5\,Ca(COO)_2 + 2\,H_2O = 5\,CaCO_3 + 3\,CO_2 + CH_3CHO$$

(Ganassini u. Scandola, nach Chem. Zentralbl. **1911** I, 63). Ueber den Nachweis des Aldehyds siehe S. 123.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt zerfällt Oxalsäure unter Farblosbleiben der Flüssigkeit in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser (Formel siehe oben). Kaliumpermanganat wird reduziert, indem es die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert:

$$COOH \,.\, COOH + O = 2\,CO_2 + H_2O.$$

Auch Goldchlorid wird in der Hitze reduziert.

Mit Eisenchlorid tritt hellgrüne Färbung ein. Beim Kochen eines Oxalats mit Eisenchlorid erfolgt Ausscheidung eines braunroten basischen Salzes (Rosenthaler)[1].

Von den Salzen sind nur die der Alkalien einigermaßen in Wasser löslich, schwer das saure Kaliumoxalat $KHC_2O_4 + H_2O$, das sich bei genügender Konzentration aus der angesäuerten Lösung des neutralen Salzes ausscheidet. Analytisch wichtig ist besonders das Calciumsalz.

Calciumoxalat. Als $CaC_2O_4 + H_2O$ monokline Tafeln, als $CaC_2O_4 + 3\,H_2O$ quadratische Oktaeder (letzteres besonders aus verdünnten Lösungen fallend), am charakteristischsten die Briefkouvertform. Löslichkeit in Wasser: $4{,}35 \,.\, 10^{-5}$ Mol/l. Fällt auch mit Gipswasser. Löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Natronlauge.

Strontiumoxalat. Als $SrC_2O_4 + 3\,H_2O$, wenn man bei Gegenwart von ein wenig Salpetersäure mit Strontiumnitrat fällt. Kleine pyramidale Kristalle von quadratischem Querschnitt und prismatische Kristalle mit sechsseitigem Umriß (Behrens).

PbC_2O_4. Weißer mikrokristallinischer Niederschlag, unlöslich in Essigsäure.

$Ag_2C_2O_4$. Weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

$Hg_2C_2O_4$. Weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salpetersäure und überschüssigem Merkuronitrat.

HgC_2O_4. Weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Durch Stoß und Schlag explodierend.

Mikrochemie: Außer dem Calcium- und Strontiumsalz (siehe oben) das Harnstoffoxalat: Große, schiefwinklige Tafeln (Emich).

Nachweis der Oxalsäure neben anderen Verbindungen.

Für den Nachweis kommt in erster Linie das Calciumsalz in Betracht, das man aus essigsaurer Lösung (falls Mineralsäuren vorhanden, Zusatz von Natriumacetat) fällt. Der Niederschlag muß die

[1]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **241** (1903), 479; L. Rosenthaler u. A. Siebeck, Arch. d. Pharm. **246** (1908) 51.

für Calciumoxalat angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen; er muß ferner beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Schwärzung sich unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzen und auf dem Platinblech erhitzt, ohne Verkohlung Calciumcarbonat hinterlassen. Letztere beide Erscheinungen (Schwärzung und Verkohlung) treten jedoch ein, wenn das Oxalat aus weinsäurehaltiger Lösung gefällt wird, da stets etwas Calciumtartrat mitfällt (W. Fresenius, Palladini)[1]. Löst man Calciumoxalat in wenig Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Kupferacetat Kupferoxalat aus (Schoorl).

Trennung der Oxalsäure von Weinsäure und Citronensäure siehe S. 361 ff.

Malonsäure $C_3H_4O_4 = CH_2(COOH)_2$. In den Zuckerrüben.

Blättchen (trikline Tafeln). Smp. 134° (130,5°, 132°). Im hohen Vakuum sublimierbar. Zerfällt bei gewöhnlichem Druck erhitzt bei etwa 150° in Kohlendioxyd und Essigsäure.

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(COOH)_2} = CO_2 + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COOH}$$

Löslich in 0,7 Teilen Wasser von 15°; auch in Weingeist und Aether (in 12,5 Teilen bei 15°).

Malonsäure kann mit Aldehyden kondensiert werden:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{COOH.CH_2.COOH} + \underset{\text{Aldehyd}}{R.CHO} = \begin{array}{c} COOH.C.COOH \\ \| \\ CH.R \end{array}$$

$Ca(C_3H_2O_4)$ (mit je nach der Darstellung verschiedenem Kristallwassergehalt). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

$Ba(C_3H_2O_4) + 2\,H_2O$. Flockiger Niederschlag in heißem Wasser löslich und daraus in aus Nadeln bestehenden Warzen kristallisierend.

$Pb(C_3H_2O_4)$. Kristallisiert aus heißer wäßriger Lösung in dünnen Prismen mit rechtwinklig angesetzten Endflächen. Löslich in Essigsäure.

$Ag_2(C_3H_2O_4)$. Kristallinischer Niederschlag.

Malonsäure gibt auch mit Merkuriacetat eine Fällung.

Erhitzen von Malonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin und Essigsäure führt zum Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazidmalonsäure $C_6H_5N_2H_2 . CO . CH_2 . COOH$. Smp. 141—143°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd (Cinnamyliden-Malonsäure) $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 . CH : CH . CH : C . (COOH)_2$. Gelbe

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **38** (1899) 116; Palladini, Pharm. Journ. **66** 360, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 578.

Flocken. Smp. 208°. Man läßt entweder Malonsäure mit Zimtaldehyd und Chinolin 24 Stunden stehen (Rijber), oder man erhitzt bei Gegenwart von Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden im siedenden Dampfbad (Bougault)[1]). Man setzt dann Sodalösung zu und filtriert. Aus dem Filtrat fällt das Kondensationsprodukt nach Ansäuern aus.

Diese Verbindung kann dazu benützt werden, um Malonsäure aus Mischungen zu isolieren.

Reaktion: Erwärmt man Malonsäure in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung unter Kohlendioxydentwicklung zunächst gelb, dann gelbrot mit gelbgrüner, bei Zusatz von Eisessig stark hervortretender Fluoreszenz (Kleemann)[2]).

Mikrochemie: Außer dem Bleisalz (siehe oben), dessen unter Zusatz von Kupferacetat entstehende Verbindung mit Kupfermalonat: Blaßgrüne Rauten mit spitzem Winkel von 85° und starker Polarisation (Behrens).

Bernsteinsäure (Aethylenbernsteinsäure)

$$C_4H_6O_4 = \begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} .$$

Weit im Tier- und Pflanzenreich verbreitet. Monokline Säulen. Smp. 185°. Sdp. 235° (unter Anhydridbildung). Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar.

Löslich in etwa 20 Teilen Wasser von 15°, 10 Teilen 96%igem Weingeist, 83 Teilen Aether, 6,3 Teilen Methylalkohol und 18 Teilen Aceton.

Ist beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure, selbst beim Erwärmen, auch gegen Salpetersäure und kaltes Kaliumpermanganat.

Mit Eisenchlorid geben bernsteinsaure Salze einen braunen Niederschlag; Chlorcalcium gibt mit freier Bernsteinsäure keine Fällung, mit Succinaten nur in konzentrierter Lösung; auch Kalkwasser fällt nicht.

Bariumnitrat bleibt mit bernsteinsaurem Salz in der Kälte zunächst klar; langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen tritt Bildung eines kristallinischen Niederschlags ein.

Bleiacetat und Silbernitrat geben sofort Niederschläge mit Succinaten; ersteres auch mit der freien Säure; doch findet anfangs Wiederauflösung statt.

---

[1]) Bougault, Journ. Pharm. Chim. [7] 8 (1913) 289; ebendaselbst ein Beispiel für die Anwendung der Reaktion zur Abscheidung der Malonsäure aus Gemischen.

[2]) Kleemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19 (1886) 2030.

Dampft man Bernsteinsäure mit Ammoniak zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand in einem trockenen Reagenzglas, so entsteht Pyrrol[1]) (siehe dort), das unter anderem durch die Rotfärbung nachgewiesen werden kann, die es an einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan hervorruft. Empfindlichkeit 0,6 mg (Neuberg)[2]).

$Ca(C_4H_4O_4)$. Mit $3\,H_2O$ aus kalter, mit $1\,H_2O$ aus heißer Lösung von Ammonsuccinat und Calciumchlorid. Löst sich (wasserfrei) in etwa 80 Teilen Wasser von 15°.

$Ba(C_4H_4O_4)$. Tetragonale Kristalle, sehr schwer in Wasser löslich, in heißem schwerer als in kaltem. Unlöslich in Weingeist und Ammoniak, löslich in Salzsäure.

$Pb(C_4H_4O_4)$. Glashelle, rautenförmige, auch wetzsteinartige Kristalle, auch in heißem Wasser fast unlöslich, löslich in Essigsäure und Salpetersäure.

$Ag_2C_4H_4O_4$. Kristallinischer Niederschlag, dessen Formen sehr mannigfach sind: Nadeln, spitzige Rauten und rechtwinklige Kreuze (Behrens).

Farbenreaktion: Man erwärmt Bernsteinsäure mit Resorzin und konzentrierter Schwefelsäure auf 190—195°. Nach dem Erkalten verdünnt man, kocht kurz auf und versetzt nach dem Erkalten mit Ammoniak. Es entsteht eine rote, stark grün fluoreszierende Flüssigkeit.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices: 1,62; 1,49; 1,43 (Bolland). 2. Aus der Lösung eines Succinats durch Salpetersäure frei gemacht, kann Bernsteinsäure in Rauten, schiefwinkligen Prismen, sechsseitigen und dreieckigen Tafeln kristallisieren; alle Formen sind durch lebhafte Polarisationsfarben ausgezeichnet (Unterschied von Oxalsäure) (Behrens). Die durch Sublimation erhaltenen Beschläge sind oft nur an den Rändern kristallinisch: kurze, oft gitterförmig verwachsene Nadeln. Auch das Bleisalz ist mikrochemisch verwertbar.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Charakteristisch für Bernsteinsäure und deshalb sehr häufig anwendbar ist die braune Fällung mit Eisenchlorid, mit der Bernsteinsäure auch neben Oxalsäure, Wein- und Zitronensäure nachgewiesen werden kann. Sind Stoffe vorhanden, welche die Reaktion stören, so kann man die Bernsteinsäure isolieren, indem man entweder mit Bleiacetat fällt und das Bleisalz (mit Schwefelwasserstoff oder Schwefel-

[1]) Die Pyrrolreaktion tritt noch mit vielen anderen Substanzen ein.

[2]) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31** (1901) 574.

säure) zersetzt, oder indem man sie aus saurer Lösung (sehr gründlich) ausäthert. Vorherige Erwärmung mit konzentrierter Schwefelsäure zur Zerstörung organischer Fremdkörper dürfte gelegentlich in Betracht zu ziehen sein. Auch die Vorbehandlung mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure in der Hitze (wobei aber oxydative Entstehung von Bernsteinsäure ausgeschlossen sein muß) kann herangezogen werden, z. B. zur Entfernung von Aepfelsäure.

Alle Fällungen der Bernsteinsäure sind möglichst in neutraler Lösung vorzunehmen, da die Niederschläge in freier Säure löslich sind.

Ueber die Trennung von anderen Pflanzensäuren siehe S. 361 ff.

Trennung von Milchsäure.

Man neutralisiert mit Barytwasser, konzentriert und fällt das Bariumsuccinat mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol.

Aethyliden-(Iso-)Bernsteinsäure

$$C_4H_6O_4 = CH_3 . CH . (COOH)_2.$$

Prismen. Smp. 135° (120—121°). Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (siehe S. 325). Das Natriumsalz wird in verdünnter Lösung nur in der Hitze durch Eisenchlorid gefällt; die kalt gesättigte Lösung gibt damit sofort keinen Niederschlag, nach einiger Zeit eine braune Gallerte.

d-Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(COOH)_2$. Oxydationsprodukt des d-Kampfers.

Monokline Blättchen. Smp. 187° (korr.). Verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Entwicklung weißer, stechend riechender Dämpfe. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unter Uebergang in ein Anhydrid, das leicht in Weingeist und Wasser löslich ist und aus letzterem durch Kochsalz als rhombische, X-förmige Kristalle ausgeschieden werden kann.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = + 47,35°$ (in 15%iger, absolut alkoholischer Lösung).

Löslich in 150 Teilen Wasser von 15° und in 20 Teilen von 100°, leicht in Weingeist und Aether, schwer in Chloroform löslich.

Mit Bleiacetat entsteht ein kristallinischer Niederschlag $Pb(C_{10}H_{14}O_4)$ als kurze dicke Prismen, bei rascher Ausscheidung kugelig (Behrens). Mit Zinkacetat entsteht in der Kälte nur geringer Niederschlag, in der Hitze Ausscheidung dünner, gespaltener und verzweigter Stäbchen $Zn(C_{10}H_{14}O_4)$, die sich beim Erkalten wieder lösen und durch Erhitzen oder durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak wieder erscheinen (Behrens).

Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4 = (CH_2)_{14}(COOH)_2$. In der Wurzel von Thapsia Garganica. Leichte glänzende Nadeln. Smp. 124°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aceton und Aether, ein wenig besser in Weingeist, fast unlöslich in Benzol und Chloroform, in der Wärme jedoch in allen diesen Lösungsmitteln (Wasser ausgenommen) gut löslich.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, wenig in Weingeist.

II. Ungesättigte Säuren.

Fumarsäure $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} COOH.CH \\ \| \\ HC.COOH \end{matrix}$. In *Fumaria officinalis* und Papaveraceen, in isländischem Moos und Pilzen.

Kleine Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser). Smp. 286 bis 287° (im geschlossenen Röhrchen). Sublimiert über 200° und liefert durch Wasserabspaltung Maleinsäureanhydrid $C_2H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}O$ (Smp. 60°). Löslich in ca. 150 Teilen Wasser von 16,5°; leicht in Weingeist und Aether.

Geht durch reduzierende Mittel (Natriumamalgam, Jodwasserstoff) in Bernsteinsäure, durch Kaliumpermanganat in Traubensäure über.

$Ca(C_4H_2O_4) + 3\,H_2O$. Tafeln. In Wasser schwer löslich.

$Ba(C_4H_2O_4) + 1\frac{1}{2}\,H_2O$. Blättchen, Tafeln oder Säulen. In Wasser schwer löslich; geht mit Wasser gekocht in das noch schwerer lösliche, wasserfreie Salz über.

$Pb(C_4H_2O_4) + 2\,H_2O$. Schiefrhombische Täfelchen und Nadeln. In heißem Wasser beträchtlich besser löslich als in kaltem.

$Ag_2C_4H_2O_4$. Mikrokristallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Maleinsäure $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} HC.COOH \\ \| \\ HC.COOH \end{matrix}$. Wasserhelle Prismen. Smp. 132° (130°). Leicht in Wasser löslich. Zerfällt bei 160° in Maleinsäureanhydrid (siehe oben) und Wasser. Kann durch längeres Erhitzen bei Schmelztemperatur oder durch Erwärmen mit Wasser bei 130° in Fumarsäure (durch letztere Operation zum Teil in inaktive Aepfelsäure) übergeführt werden. Kann zu Bernsteinsäure reduziert werden. Kaliumpermanganat oxydiert in alkalischer Lösung zu Mesoweinsäure.

III. Aromatische Säuren.

Phthalsäuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(COOH)_2$.

1. ***o-Phthalsäure.*** Blätter oder rhombische Säulen. Smp. bei raschem Erhitzen bei 203°; bei langsamem Erhitzen tritt über

140° Abspaltung von Wasser ein unter Bildung von Phthalsäureanhydrid $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$ (Smp. 128°; Sdp. 276°).

Löslich in 120 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, ferner in 10 Teilen Weingeist und 146 Teilen Aether. Unlöslich in Chloroform (Unterschied von Benzoesäure).

Gibt mit Resorzin und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt Fluorescein (siehe S. 259) (Unterschied von den beiden anderen Phthalsäuren).

Beim Erhitzen mit Anilin bildet sich Phthalanil $C_8H_4O_2 . N . C_6H_5$. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 203°.

$Ba(C_8H_4O_4)$. Schiefwinklige Täfelchen (aus der Lösung eines neutralen Salzes mit Chlorbarium); schwer löslich.

$Ag_2C_8H_4O_4$. Sternchen und Rosetten (auch aus der Lösung der freien Säure mit Silbernitrat auf Zusatz von Natriumacetat).

Mikrochemie: Außer dem Silbersalz die Zink-Thalliumverbindung, farblose, rautenförmige, sechsseitige Blättchen, die auf Zusatz von Thallonitrat und Zinkacetat zu Ammonphthalat entstehen (Behrens).

2. ***m-Phthalsäure*** (Isophthalsäure). Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Smp. 348,5°. Sublimiert ohne Zersetzung. Löslich in 7800 Teilen Wasser von 25° und 460 Teilen siedendem. Leicht in Weingeist löslich.

Fällt aus Lösungen der Alkalisalze auf Zusatz von Essigsäure nach einiger Zeit in Form eigentümlicher, wurmähnlich gekrümmter Gebilde, denen sich später spitzige Nadeln ansetzen (Behrens).

Bildet mit Anilin erhitzt kein Anilid und auch beim Zusammengeben der Lösungen kein Anilinsalz (Unterschied von o-Säure).

$BaC_8H_4O_4 + 6 H_2O$. Leicht in Wasser löslich (Unterschied von o- und p-Phthalsäure).

$Ag_2C_8H_4O_4$. Amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in kochendem Wasser.

3. ***p-Phthalsäure*** (Terephthalsäure).

Aus heißer Lösung gefällt Nadeln, aus kalter amorph. Sehr schwer in Wasser löslich (1 : 67 000). Fast unlöslich in Aether und Chloroform. Schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern sublimiert unzersetzt. Verhält sich gegen Anilin wie m-Phthalsäure.

$BaC_8H_4O_4 + 4 H_2O$. Schwer in Wasser löslich.

Mikrochemie: Aus ammoniakalisch reagierender Lösung fällt Thallonitrat als besonders charakteristische Formen dünne elliptische

oder kreisrunde Scheiben, Halbmonde und plumpe Kreuze mit abgerundeten Enden (Behrens).

Trennung der drei Phthalsäuren.

Man kocht zunächst mit heißem Wasser aus: o- und m-Phthalsäure gehen in Lösung, der größte Teil der p-Phthalsäure bleibt zurück. Aus der neutralisierten Lösung von o- und m-Phthalsäure scheidet man dann mit Bariumchlorid das Bariumsalz der o-Säure ab.

C. Dreibasische Säure.

Ungesättigte Säure.

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = C_3H_3(COOH)_3 = \begin{array}{l} CH\,.\,COOH \\ \| \\ C\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array}$. Im Kraut von Aconitarten und vielen Pflanzen.

Vierseitige Blättchen. Smp. 191° (186°) unter Zersetzung in Kohlensäure und Itaconsäure $C_5H_6O_4$.

Löslich in 5,5 Teilen Wasser (13°) und 2 Teilen 80%igem Weingeist (12°). Leicht löslich in Aether.

Kalkwasser gibt beim Kochen keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure), auf Zusatz eines gleichen Volumens Weingeist fällt Calciumaconitat aus.

$Ba_3(C_6H_3O_6)_2$. Kleine Prismen. Löslich in 24 Teilen Wasser (17°).

$Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 3\,H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag.

$Ag_3C_6H_3O_6$. Aus dem neutralen Ammoniumsalz mit Silbernitrat. Flockiger, beim Trocknen kristallinisch werdender Niederschlag.

Achter Abschnitt.

Oxysäuren.

A. Aliphatische Oxysäuren.

Der Eintritt von OH in Fettsäuren bewirkt ähnliche Veränderungen wie der Uebergang von Kohlenwasserstoff in Alkohol. Die Oxysäuren sind dementsprechend leichter in Wasser löslich als die Fettsäuren mit gleicher Zahl von C-Atomen; der Siedepunkt wird erhöht und die meisten von ihnen sind nicht mehr unzersetzt flüchtig. Die Zersetzungen, die beim Erhitzen eintreten, sind auch analytisch wichtig. Sie sind verschieden je nach der Stellung der OH-Gruppe.

Für die Oxysäuren mit einer OH-Gruppe gilt folgendes:

1. α-Oxysäuren bilden beim Erhitzen Anhydride, z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,CH_3CHOHCOOH} - H_2O = \underset{\text{Dimilchsäure}}{CH_3CHOH.CO.O.\underset{|\atop COOH}{CH}.CH_3}$$

$$2\,CH_3CHOHCOOH - 2\,H_2O = CH_3.\overset{}{CH}.O.CO \quad (\text{Ring: } CH_3.CH.O.CO / CO{-}O{-}CH.CH_3)$$

Laktid oder Milchsäureanhydrid

2. β-Oxysäuren gehen durch Wasserabspaltung in ungesättigte Säuren über.

$$\underset{\beta\text{-Oxybuttersäure}}{CH_3CHOH.CH_2COOH} - H_2O = \underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.COOH}$$

3. γ- und δ-Oxysäuren bilden innere Anhydride „Laktone".

$$\underset{\delta\text{-Oxyvaleriansäure}}{CH_2OH.(CH_2)_3.COOH} - H_2O = \underset{\text{Valerolakton}}{CH_2.(CH_2)_3.CO \;(\text{Ring über } O)}$$

Manche Oxysäuren zerfallen beim Erhitzen teilweise oder vollständig (manchmal erst unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure) so, daß ein Aldehyd und eine Säure entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CHOH.COOH} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CHO} + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}$$

Die Oxysäuren sind stärkere Säuren als die entsprechenden Fettsäuren.

Wie die Alkohole, so entbehren auch die Oxysäuren meist charakteristischer Reaktionen, durch die sie sich leicht identifizieren lassen. Es bietet sich jedoch die Möglichkeit, sie durch Oxydation in Aldehyd- oder Ketonsäuren überzuführen und diese dann nachzuweisen. Auch ihre Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure kann, insofern dabei Aldehyde (oder eventuell Ketone) frei werden, analytisch durch Nachweis der entstandenen Carbonylverbindung von Nutzen sein. Erwähnenswert ist weiter, daß mehrwertige organische Säuren im allgemeinen (wie die mehrwertigen Alkohole) die Fähigkeit besitzen, durch Komplexsalzbildung Hydroxyde von Schwermetallen, z. B. Kupfer und Eisen, in alkalischer Flüssigkeit gelöst zu halten.

Viele Oxysäuren (aber diese nicht ausschließlich) geben mit Phenylhydrazin schwer lösliche Hydrazide, von denen besonders die Doppelhydrazide der mehrbasischen Säuren durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind. Zu ihrer Darstellung erhitzt man nach E. Fischer und F. Passmore[1]) die etwa 10%ige Lösung der Säure oder des Laktons mit einem kleinen Ueberschuß von Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50%iger Essigsäure ½—2 Stunden auf dem Wasserbad. Ausscheidung erfolgt gewöhnlich beim Erkalten. Kleinere Mengen von Mineralsäure müssen vorher neutralisiert werden, größere von Schwefelsäure, Chlor- oder Bromwasserstoff sind durch Baryt, Bleicarbonat oder Bleiacetat vor dem Zusatz des Hydrazins auszufällen. (Zu beachten ist die Schwerlöslichkeit des oxalsauren Phenylhydrazins.)

Glykolsäure, Milchsäure und Glyzerinsäure geben nach diesem Verfahren keine unlöslichen Hydrazide. Bei Aepfel- und Weinsäure ist 3—4stündiges Erhitzen nötig.

Aus den Hydraziden kann die Säure regeneriert werden, indem man sie ½ Stunde mit der 30fachen Menge Barytlösung (10%ig aus $Ba(OH)_2 + 8H_2O$) kocht, aus der erkalteten Flüssigkeit das Phenylhydrazin ausäthert und aus der dann erhitzten Lösung den Baryt mit Schwefelsäure entfernt.

Von Osazonen, die bei Gegenwart von Zuckern gleichzeitig entstehen, können die Hydrazide durch Kristallisation aus heißem Wasser getrennt werden.

Unterscheidung der Hydrazide von Hydrazonen.

a) Die Hydrazide lassen sich leicht durch Alkalien oder Barytwasser spalten (siehe oben).

---

[1]) E. Fischer u. F. Passmore, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 22 (1889) 2728.

b) Sie geben die Reaktion von Bülow[1]): Rotviolette Färbung mit einem Tropfen Eisenchlorid und konzentrierter Schwefelsäure.

I. Oxysäuren einbasischer Säuren.

Glykolsäure (Oxyessigsäure) $C_2H_4O_3 = CH_2OH . COOH$. In unreifen Trauben, den Blättern des wilden Weins und Wollwaschwässern.

Schwer zu kristallisieren. Nadeln (aus Wasser) oder Blätter (aus Aether). Smp. 80° (78—79°). Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Erhitzen werden, soweit nicht Verflüchtigung eintritt, Anhydride, außerdem ein wenig Paraformaldehyd gebildet. Erhitzen mit Schwefelsäure spaltet sie in Formaldehyd und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2OH . COOH} = \underset{\text{Formaldehyd}}{CH_2O} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH}$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

$Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4 H_2O$. Nadeln. Löslich in 82 Teilen Wasser bei 10°. Unlöslich in Weingeist.

$Cu(C_2H_3O_3)_2$. Kurze, schiefwinklige Prismen. Löslich in 134 Teilen kaltem Wasser.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$. Niederschlag nur aus konzentrierter Lösung. Monokline Kristalle, löslich in 31—33 Teilen Wasser von 15°.

$Ag(C_2H_3O_2)$. Schiefwinklige Blättchen, aus Wasser umkristallisiert tafelförmig ausgebildete schiefwinklige Prismen (Behrens). Schwer in Wasser löslich.

Phenylhydrazid $C_8H_{10}N_2O_2$. Nadeln. Smp. 115—120°.

Farbenreaktionen der Glykolsäure lassen sich auf die des Formaldehyds zurückführen, der (siehe oben) daraus durch Schwefelsäure entsteht.

2—10 mg der Säure erhitzt man mit 0,2 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure auf freier Flamme, bis kleine Gasblasen entweichen. Nach dem Erkalten setzt man einen Tropfen einer 5%igen weingeistigen Kodeinlösung zu. Nach dem Umschütteln tritt eine gelbe, bald in Violett übergehende Farbe auf. Oder man erhitzt die Säure mit 1 ccm Eisessig, Schwefelsäure und je einem Tropfen p-Kresol oder Guajakol; mit ersterem tritt grüne oder grünbraune, mit letzterem violette Färbung ein (Denigès)[2]).

Mikrochemie: Brauchbar sind Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

---

[1]) Bülow, Ann. Chem. **236** (1886) 195.

[2]) Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 647.

Letzteres erhält man, indem man die ammoniakalische Lösung zum Sirup eindunstet und diesen mit 2%iger Silbernitratlösung betupft (Emich)[1].

Nachweis der Glykolsäure neben Glykokoll (Balbiano)[2].

Man löst in wenig überschüssiger Salzsäure, dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein und trocknet den Rückstand im Dampftrockenschrank bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffs. Das trockene Gemisch nimmt man in 5—10 ccm absolutem Alkohol und 80—100 ccm trockenem Aether auf; die alkoholisch-ätherische Lösung hinterläßt dann nach dem Filtrieren und Eindampfen als Rückstand die Glykolsäure, die zur Charakterisierung in das Calciumsalz verwandelt wird.

Milchsäuren $C_3H_6O_3$.

1. ***Aethylidenmilchsäure*** (Gärungs- oder gewöhnliche Milchsäure, Acidum lacticum, α-Oxypropionsäure) $C_3H_6O_3 = CH_3CHOH.COOH$. Verbreitet im Pflanzen- und Tierreich, häufiges Produkt saurer Gärungen.

Meistens sirupförmig, doch kristallisationsfähig, dann Smp. 18°. Sdp. 119° (12 mm). Spez. Gew. 1,2485 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Inaktiv (doch kann käufliche Milchsäure nach rechts drehen).

Mischbar mit Wasser und Weingeist, in Aether löslich.

Ist mit Wasserdämpfen teilweise flüchtig. Verhalten beim Erhitzen mit und ohne Schwefelsäure siehe S. 335. Die im ersten Fall entstehenden Produkte Acetaldehyd und Ameisensäure kann man abdestillieren und im Destillat zum Nachweis bringen.

Oxydation mit Permanganat ergibt Brenztraubensäure (siehe diese); erhitzt man mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht unter anderem Acetaldehyd, den man abdestillieren und im Destillat nachweisen kann, z. B. mit Neßlers Reagens (siehe auch S. 123) (Windisch)[3]. (Aepfelsäure gibt bei der Oxydation ebenfalls Acetaldehyd)[4].

Durch ammoniakalischen Bleiessig kann bei Gegenwart von Weingeist Milchsäure quantitativ gefällt werden.

Erwärmt man Milchsäure mit Jod und Natronlauge, so entsteht Jodoform[5]. (Vgl. dazu und besonders über die Verschärfung der Reaktion S. 461 u. 458.)

---

[1]) Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911), 139.

[2]) Balbiano, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **34** (1901) 1501.

[3]) Windisch, Chem.-Ztg. Rep. **11** (1887) 112.

[4]) Ueber andere Verbindungen, die bei der Oxydation Acetaldehyd liefern, vgl. S. 68 Anm. 1.

[5]) Die Jodoformreaktion tritt unter anderem noch ein mit Brenztraubensäure, Aldol, β-Oxybuttersäure, Quercit und Inosit (C. Neuberg). Vgl. außerdem S. 66.

Sicherer zum Nachweis der Milchsäure als die Jodoformreaktion, die ja noch von vielen anderen Körpern gegeben wird, ist folgende Reaktion von R. O. Herzog[1]):

Man führt die Milchsäure in ihr Silbersalz über und erhitzt dieses in einem Kölbchen mit Jod, indem man die Dämpfe durch ein doppelt gebogenes Glasrohr in Wasser leitet. Nach der Gleichung $2CH_3CHOHCOOAg + J_2 = CH_3CHOHCOOH + CH_3CHO + CO_2 + 2AgJ$ entwickelt sich Acetaldehyd. (Nachweis siehe S. 123.)

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$ (Gehalt an Kristallwasser 29,22%). Nadeln, die Büschel oder Rosetten bilden. Löslich in 9,5 Teilen kaltem Wasser.

$Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ (Gehalt an Kristallwasser 18,18%). Krusten rhombischer Kristalle. Löslich in ca. 60 Teilen Wasser von 15°.

$Ag(C_3H_5O_3) + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Löslich in 20 Teilen kaltem Wasser. In heißem Weingeist leicht, in kaltem kaum löslich.

Farbenreaktionen der Milchsäure können auf den Nachweis des Acetaldehyds begründet werden:

a) Man erhitzt 0,2 ccm Milchsäurelösung (höchstens 0,2%ig) mit 2 ccm Schwefelsäure 2 Minuten im siedenden Wasserbad, läßt erkalten und setzt 1—2 Tropfen einer 5%igen weingeistigen Guajakol- oder Kodeinlösung hinzu; im ersten Fall tritt rosa- bis fuchsinrote, im letzteren gelbe bis dichromatrote Färbung auf (Denigès)[2]).

b) Man erhitzt 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 1 Tropfen konzentrierte Kupfersulfatlösung und einige Tropfen der Milchsäurelösung nach kräftigem Umschütteln 1—2 Minuten im siedenden Wasserbad und läßt abkühlen. Nach Zusatz von 2—3 Tropfen ca. ½%iger weingeistiger Thiophenlösung erwärmt man abermals im siedenden Wasserbad. Es tritt kirschrote Färbung auf (Fletcher und Hopkins)[3]).

Die Reaktionen von Uffelmann[4]): Gelbfärbung einer blauen Lösung von Phenol und Eisenchlorid, und die von Boas[5]): Gelbfärbung einer zur Farblosigkeit verdünnten Eisenchloridlösung sind uncharakteristisch und treten auch mit anderen Oxysäuren ein (H. Kühl)[6]). Beide sind höchstens als Vorproben zu gebrauchen.

---

[1]) Herzog, Ann. Chem. **351** (1907) 263.

[2]) Denigès, Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **49** 193; nach Zeitschr. f. anal. Chem. **50** (1911) 189.

[3]) Fletcher u. Hopkins, Journ. of Physiol. **35** (1907) 247.

[4]) Uffelmann, nach Pharm. Zentralhalle 1887, 582.

[5]) Boas, Deutsche med. Wochenschr. **1887**, Nr. 39; Pharm. Zentralhalle 1888, 323.

[6]) Kühl, Pharm.-Ztg. 1910, 120.

Mit dem Diazoreagens tritt bei Gegenwart von Alkali in der Kälte allmählich violettrote Färbung ein (Rosenthaler)[1]).

Mikrochemie: Außer dem Zinklaktat (siehe oben), das durch Einwirkung von Zinkoxyd auf Milchsäure darzustellen ist, kommt noch das Kobaltolaktat in Betracht. Darstellung aus Alkali- oder Calciumlaktat mit Kobaltonitrat oder aus freier Milchsäure mit Kobaltoacetat. Es sind Büschel feiner rötlicher Nadeln, aus verdünnter Lösung durch Konzentration erhalten, auch dünne Prismen mit recht- und schiefwinkligen Endflächen (Behrens)[2]).

Nachweis der Milchsäure, auch neben anderen Verbindungen.

Als Vorprobe kann die Jodoformreaktion dienen, bei deren Ausbleiben Milchsäure ausgeschlossen ist. Fällt sie positiv aus und hat man sich davon überzeugt, daß kein Acetaldehyd vorhanden ist, oder hat man diesen aus der neutralen Lösung weggedunstet, so kann man die Reaktionen vornehmen, die auf der Bildung von Acetaldehyd beruhen (Erhitzen mit Schwefelsäure, Verfahren nach Herzog u. dgl.). Es ist außerdem wünschenswert, diese Reaktionen durch die mikrochemischen Nachweise zu unterstützen.

Hat man etwas größere Mengen, so kann man (und das ist das einzige absolut sichere Verfahren) das Kalk- oder das Zinksalz darstellen und diese analysieren. Zur Unterscheidung von der stereoisomeren Fleischmilchsäure genügt in diesem Fall die Bestimmung des Kristallwassergehalts.

Zur Trennung der Milchsäure von anderen Säuren wird unter anderem der Umstand herangezogen, daß ihr Bariumsalz sowohl in Wasser als in Weingeist löslich ist (siehe z. B. die Trennung von Bernsteinsäure und Milchsäure S. 331) und daß sie mit Bleiacetat keinen Niederschlag gibt.

Nach Abtrennung anderer Säuren kann dann die Isolierung der Milchsäure meist so erfolgen, daß man sie aus saurer Lösung in Aether überführt. Da sie aus wäßriger Lösung nur schwer in Aether übergeht, so bedient man sich in diesem Fall gewöhnlich des Verfahrens der Perforation (Apparate siehe unter anderem Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **17** [1909] 315).

Auch die Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig und Weingeist kann nach Abtrennung der mit Bleiacetat oder Bleiessig fallenden Säuren herangezogen werden.

---

[1]) Rosenthaler, Chem.-Ztg. **36** (1912) 830.

[2]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. IV, 46.

p-Milchsäure oder Fleischmilchsäure (d-Aethylidenmilchsäure). In der Fleischflüssigkeit und vielen tierischen Sekreten.

Schwer kristallisierender Sirup. Wenn Kristalle: Smp. 25—26°. Dreht nach rechts. $[\alpha]_D = +3{,}5°$. Verhält sich außerdem in fast allen anderen Beziehungen wie die inaktive Milchsäure. Doch sind ihre Salze in Wasser leichter löslich als jene und drehen nach links.

Calcium-d-laktat $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4$ oder $4\frac{1}{2}\,H_2O$ (Gehalt an Kristallwasser 24,83 oder 26,21%). Löslich in 12,4 Teilen kaltem Wasser, leicht auch in siedendem Weingeist.

Zink-d-laktat $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$ (Gehalt an Kristallwasser 12,9%). Löslich in 17,5 Teilen Wasser von 15°. Schwer löslich in Weingeist.

l-Milchsäure (l-Aethylidenmilchsäure). Besitzt als Stereoisomeres der d-Milchsäure mit Ausnahme der Drehungsrichtung dieselben Eigenschaften. Die wäßrige Lösung der Salze dreht nach rechts.

Calcium-l-laktat $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4\frac{1}{2}\,H_2O$. Warzen.

Zink-l-laktat $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2\,H_2O$. Mikroskopisch kleine Prismen.

Die chemischen Reaktionen der p- und l-Milchsäure sind dieselben wie die der Gärungsmilchsäure.

Aethylenmilchsäure $C_3H_6O_3 = CH_2OH\,.\,CH_2\,.\,COOH$. Wird, soweit bekannt, nicht bei natürlichen Vorgängen gebildet. Sirup, der in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich ist. Liefert, als β-Oxysäure, erhitzt neben Wasser Acrylsäure (siehe S. 303); durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen aus ihr Oxalsäure und Kohlensäure. Gibt mit Jod und Kalilauge erwärmt kein Jodoform (Unterschied von der Aethylidenmilchsäure).

Zinksalz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4\,H_2O$. Glänzende Prismen. Löslich in gleicher Menge Wasser (15°).

β-Oxybuttersäure $C_4H_8O_3 = CH_3CHOH\,.\,CH_2COOH$. Im Harn und Blut bei schwerem Diabetes, in der Regel von Acetessigsäure (siehe S. 390) begleitet; auch bei einigen anderen Krankheiten.

Schwer in plattenförmigen Kristallen zu kristallisieren; deshalb meist Sirup. Smp. 49—50°; vorheriges Sintern bei 47,5—48°. Im Diabetikerharn kommt die linksdrehende Modifikation vor. $[\alpha]_D = -24{,}80°$ (für Lösungen von 1—11%).

Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Bleiacetat, Bleiessig oder ammoniakalischen Bleiessig nicht gefällt.

Erhitzt man die sirupförmige Säure mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht unter Wasserabspaltung α-Crotonsäure:

$$\underset{\beta\text{-Oxybuttersäure}}{CH_3CHOH\,.\,CH_2COOH} - H_2O = \underset{\alpha\text{-Crotonsäure.}}{CH_3CH:CH\,.\,COOH}$$

Diese Reaktion ist zum Nachweis der β-Oxybuttersäure wichtig. Die Crotonsäure (Smp. 71—72°, vgl. auch S. 303) destilliert über und kristallisiert leicht. Sie kann auch aus dem Destillat ausgeäthert werden. In diesem Fall prüft man den Schmelzpunkt, nachdem man die aus dem Aether bleibenden oder auf Zusatz von Petroläther entstehenden Kristalle mit Wasser gewaschen und dann getrocknet hat.

Durch gelinde Oxydationsmittel (Wasserstoffperoxyd) geht Oxybuttersäure in Acetessigsäure CH_3COCH_2COOH (siehe auch S. 390) über; durch stärkere, wie Chromsäuremischung, entsteht Aceton. Beide Reaktionen können unter den geeigneten Vorsichtsmaßregeln zum Nachweis verwendet werden. Gibt z. B. eine Probe mit Eisenchlorid keine Färbung (Rotfärbung bei Gegenwart von Acetessigsäure), so versetzt man die neutrale Flüssigkeit mit 2—3 Tropfen Wasserstoffperoxyd und dann mit einigen Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung, die eine Spur Ferrosalz enthält. Wenn positiv, Rotfärbung (Black).

$Zn(C_4H_7O_3)_2$. Nadeln. Schwer in Weingeist, leichter in Wasser löslich.

$Ag(C_4H_7O_3)$. Nadeln. $[\alpha]_D = -$ ca. 10^0 (für das aus Harn isolierte Salz).

Nachweis der β-Oxybuttersäure neben anderen Verbindungen besonders im Harn.

Wichtig für den Nachweis sind (neben der Linksdrehung der Harn-Oxybuttersäure) die Ueberführung in Crotonsäure und in Acetessigsäure. Auch die Darstellung des schwer löslichen Silbersalzes kann herangezogen werden.

1. Ein Harn ist eines Gehaltes an β-Oxybuttersäure verdächtig, wenn er, nach Vergärung der vorhandenen Zucker, nach links dreht und die Linksdrehung auch im Filtrat der Bleiessigfällung noch vorhanden ist.

2. Exakt ist der Nachweis, wenn man (bei Vorhandensein von Zucker nach der Vergärung) den zum Sirup eingedunsteten Harn nach Zusatz eines gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure der Destillation (ohne Kühlung) unterwirft und die Entstehung von Crotonsäure (siehe oben) beobachtet (Külz)[1].

3. Man verdampft den Harn (etwa 10 ccm) zur Beseitigung der Acetessigsäure in einer Porzellanschale auf ein Drittel, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an und verrührt mit Gips zu dünnem Brei.

[1]) Külz, Zeitschr. f. Biol. **20** (1884) 165; **23** (1887) 329.

Die Masse wird nach dem Trocknen gepulvert, dann zweimal mit Aether extrahiert, dieser verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bariumcarbonat neutralisiert und dann nach Black[1]) (siehe oben) durch Ueberführung in Acetessigsäure geprüft.

4. Den nach 3. gewonnenen Rückstand der ätherischen Lösung nimmt man mit Wasser auf, reinigt eventuell mit Tierkohle, neutralisiert genau mit Natronlauge und dampft zum Sirup ein, der mit konzentrierter Silbernitratlösung übergossen zu einem Brei von haarfeinen, dichtverfilzten Nadeln des Silbersalzes erstarrt; dieses kann nach Umkristallisieren aus warmem Wasser wie üblich durch Bestimmung des Silbers und auch durch die Bestimmung der spezifischen Drehung identifiziert werden.

Sabinsäure (12-Oxylaurinsäure) $C_{12}H_{24}O_3 = CH_2OH(CH_2)_{10}COOH$. Im Wachs (Etholid) von *Juniperus Sabina.*

Smp. 84°. Unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aceton und heißem Benzin, schwer in kaltem löslich.

Das Natriumsalz ist in Wasser reichlich löslich und wird aus der Lösung erst durch größere Mengen Kochsalz ausgesalzen.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt Niederschläge mit Calciumsulfat (gelatinös), Magnesiumsulfat (aus Nadeln bestehende Kügelchen), ferner mit Silbernitrat, Bleiacetat und Bariumchlorid (die drei letzteren amorph).

Acetylsabinsäure $C_{14}H_{26}O_4 = C_{11}H_{22}O . (CH_3CO) . COOH$. Smp. 43°. Leicht löslich in Aether, Benzin und Weingeist.

Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$ (Oxypalmitinsäure). Im Wollfettwachs.

Büschelförmige Kristalle. Smp. 87—88°. E. 83—85°. Noch in sehr verdünntem Weingeist, nicht in Wasser löslich.

Juniperussäure (16-Oxypalmitinsäure) $C_{16}H_{32}O_3 = CH_2OH(CH_2)_{14} . COOH$. In Koniferenwachsen.

Smp. 95°. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser. Schwer löslich in Aceton, in kaltem Aether und Benzin, besser, wenn diese Flüssigkeiten heiß sind, und gut in Weingeist.

Alle Salze sind in Wasser schwer löslich, selbst die Alkalisalze. Löst man 0,1 g Säure und 0,1 g Natriumcarbonat in 60 g heißem Wasser, so trübt sich die Lösung beim Erkalten. Fügt man zur heißen Flüssigkeit 4% Kochsalz, so ist die Abscheidung eine vollständige (Unterschied von der Sabinsäure).

Die Alkalisalze sind in 90%igem Weingeist besser löslich als in Wasser und können daraus kristallisiert werden.

Acetyljuniperussäure $C_{18}H_{34}O_4 = C_{15}H_{30}O . (CH_3CO)COOH$. Smp. 63°. Leicht löslich in heißem 60%igem Weingeist; in Aether und Benzin besser löslich als die Juniperussäure.

Coccerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$. Im Cochenillewachs. Kristallinisches Pulver (aus Weingeist). Smp. 92—93°. Schwer löslich in Weingeist u. dgl.

---

[1]) Black, Journ. of Biol. Chem. 5 (1908) 207.

II. Ungesättigte Oxysäure.

Rizinolsäure

$C_{18}H_{34}O_3 = CH_3(CH_2)_5 . CHOH . CH : CH(CH_2)_8COOH.$

Im Rizinusöl.

Dickflüssiges, schwach gelbliches Oel, unter 0° körnig-kristallinische Masse. Smp. 4—5°. Spez. Gew. 0,946 (15°). Optisch aktiv. $[\alpha]_D = + 6,25°$ (in Aceton). Mischbar mit Weingeist und Aether. Geht durch salpetrige Säure in die stereoisomere Rizinelaidinsäure (asbestartige Kristallmasse, Smp. 53°) über. Polymerisiert sich beim Stehen; das Produkt wird durch Kochen mit weingeistigem Kali entpolymerisiert.

Rizinolsäure zersetzt sich bei der Destillation unter Entstehung von Oenanthol und Undecylensäure:

$$\underset{\text{Rizinolsäure}}{CH_3(CH_2)_5 . CHOH . CH : CH(CH_2)_8COOH} = \underset{\text{Oenanthol}}{CH_3(CH_2)_5CHO} + \underset{\text{Undecylensäure.}}{CH_2 : CH . (CH_2)_8 . COOH}$$

Das Calcium- und Bariumsalz lösen sich in Weingeist, das Bleisalz ist in Aether löslich.

III. Einbasische Oxysäuren mit mehr als einer alkoholischen Hydroxylgruppe.

Ueber Dioxystearinsäure aus Oelsäure, Linusin-, Isolinusin- und Sativinsäure siehe S. 312.

Dioxystearinsäure (aus Rizinusöl) $C_{18}H_{36}O_4$. Smp. 141—143°. Löslich in siedendem Weingeist und siedender Essigsäure, heißem Toluol; unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol.

Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$. Im Wollwachs. Mikroskopische Blättchen (aus Weingeist); erweichen bei 102°, schmelzen bei 104—105°. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht ein Lakton vom Smp. 86°. Unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Weingeist, löslich in heißem.

IV. Zweibasische Oxysäuren.

Tartronsäure (Oxymalonsäure) $C_3H_4O_5 + {}^1/_2H_2O = CHOH(COOH)_2 + {}^1/_2H_2O$. Farblose Prismen. Smp. 185—187° (wasserfrei). Sublimiert schon vorher. Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, geht sie in CO_2 und Polyglykolid über.

Calciumtartronat $C_3H_2O_5Ca$; kristallinisches Pulver. Bariumtartronat $C_3H_2O_5Ba + 2H_2O$; flockiger, bald in Kristallblättchen übergehender Niederschlag. Beide in Wasser schwer löslich.

(Links-)***Aepfelsäure*** $C_4H_6O_5 = COOH . CH_2 . CHOH . COOH.$ Kommt in vielen Pflanzen und in einigen Tieren vor.

Hygroskopische Masse oder Kristallaggregate. Smp. 100°. Drehung

in wäßriger Lösung stark abhängig von der Konzentration. Verdünnte wäßrige Lösungen drehen nach links, bei ca. 34 % besteht Inaktivität, bei größeren Konzentrationen Rechtsdrehung, die durch Säuren, besonders Schwefelsäure, wieder in Linksdrehung übergeht. Drehungsvermögen in Aceton einigermaßen konstant. $[\alpha]_D = -5{,}7^0$.

Die Linksdrehung der 1%igen wäßrigen Lösung wird durch Zusatz von Uranacetat 229fach vergrößert, so daß $[\alpha]_D^{20} = -501^0$ (Yoder)[1].

Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich.

Zersetzt sich beim Erhitzen in Fumarsäure und Wasser.

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_2H_3(OH)(COOH)_2} = H_2O + \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_2H_2(COOH)_2}$$

Die Fumarsäure kann dann bei weiterem Erhitzen in Maleinsäureanhydrid übergehen.

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_2H_2(COOH)_2} = H_2O + \underset{\text{Maleinsäureanhydrid.}}{C_2H_2{<}^{CO}_{CO}{>}O}$$

Erhitzt man Aepfelsäure mit Schwefelsäure (oder Chlorzink), so entsteht zunächst nach folgender Reaktion eine Aldehydsäure (neben Ameisensäure).

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,COOH} = HCOOH + \underset{\text{Malonsäure-Halbaldehyd.}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,CHO}$$

Letztere kondensiert sich dann weiter zu einem Körper $C_6H_4O_4$.

Aepfelsäure wird durch Jodwasserstoff zu Bernsteinsäure reduziert.

Aepfelsäure ist leicht oxydierbar; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, Oxydation mit Permanganat liefert zunächst Oxalessigsäure.

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,COOH} + O = H_2O + \underset{\text{Oxalessigsäure.}}{COOH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,COOH}$$

Auf der Bildung des schwer löslichen Merkurisalzes der Oxalessigsäure beruht der Nachweis der Aepfelsäure nach Denigès[2]: Man fügt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit Merkuriacetatlösung und etwas Essigsäure, filtriert wenn nötig, erhitzt zum Sieden und setzt tropfenweise eine Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Bei Gegenwart von Aepfelsäure, aber auch von Citronensäure, entsteht ein weißer Niederschlag. Durch heißes Permanganat in saurer Lösung wird Aepfelsäure zu Kohlensäure oxydiert[3]. Bei der Oxydation von

---

[1]) Yoder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **22** (1911) 329.

[2]) Denigès, Compt. rend. **130**, 32—35; nach Jahresber. d. Pharm. **35** (1900) 237.

[3]) Man bedient sich dieses Verhaltens, wenn man die Aepfelsäure wie etwa vor dem Nachweis oder der Bestimmung der Bernsteinsäure oder anderer permanganatbeständiger Substanzen beseitigen will.

Aepfelsäure durch saures Permanganat kann auch Acetaldehyd entstehen. Aepfelsäure reduziert Palladiumchlorid (Hilger)[1]), wenn man in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zum Sieden erhitzt.

Kalkwasser, Gipswasser und Chlorcalcium geben Fällungen weder mit der freien Säure noch den Salzen, letzteres auch nicht nach Zusatz von Ammoniak; konzentriert man aber eine mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzte Flüssigkeit durch Erhitzen, so entsteht bei genügender Konzentration ein Niederschlag von äpfelsaurem Calcium, fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser, löslich in Salzsäure. Gegenwart von Chlorammonium verhindert die Entstehung des Niederschlags, der aber dann auf Zusatz von Weingeist ausfällt. Chlorbarium fällt nicht, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak, ebensowenig Barytwasser.

Bleiacetat gibt mit der freien Säure und den Salzen amorphen, später kristallinisch werdenden Niederschlag, der, in der Fällungsflüssigkeit erhitzt, zum Teil harzartig schmilzt, zum Teil in Lösung geht und daraus in Nadeln kristallisiert.

Eisenchlorid fällt aus konzentrierter siedender Lösung der Alkalimalate hellgelbes basisches Salz, das sich in der erkaltenden Flüssigkeit wieder auflöst (Rosenthaler)[2]). Silbernitrat gibt in konzentrierter Lösung der freien Säure, besser in der der Salze eine Trübung, die bald in faserige Sphäroide übergeht (Behrens).

$CaC_4H_4O_5 + 2\,H_2O$. Kristallblätter, in Wasser leicht löslich. Geht in wäßriger Lösung gekocht in ein schwer lösliches Salz mit 1 Mol. Kristallwasser über.

$BaC_4H_4O_5 + H_2O$. Blättchen, in Wasser leicht löslich. Konzentriert man die Lösung durch Kochen, so scheidet sich das sehr schwer lösliche wasserfreie Salz ab.

$PbC_4H_4O_5 + 3\,H_2O$ (vgl. oben). Schwer löslich in Essigsäure und Ammoniak.

$Ag_2C_4H_4O_5$ (vgl. oben). In kochendem Wasser unter Schwärzung löslich.

Aepfelsäurediphenylhydrazid

$$C_{16}H_{18}N_4O_3 = C_4H_4O_3(C_6H_5N_2H_2)_2.$$

Smp. 220—223°.

Farbenreaktion: Mit Diazoreagens tritt in der Kälte allmählich rotviolette Färbung ein, wenn man zu der alkalisch gemachten

[1]) Hilger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 49.

[2]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **241** (1903) 479; Rosenthaler u. Siebeck, ebenda **246** (1908) 51.

Mischung von Sulfanilsäure und Natriumnitrit Aepfelsäure unter Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion zusetzt (Rosenthaler)[1].

Mikrochemie: 1. Brechungsindices: 1,56; 1,51 (Bolland)[2]. 2. Man erhitzt vorsichtig zur Ueberführung in Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid, die beide sublimieren. Fumarsäure kann (im Rückstand oder im Sublimat) aus wenig warmem Wasser kristallisiert werden und wird dann in Nädelchen, krummen Fäden, Zweigen oder Ranken erhalten (Behrens)[3].

Nachweis der Aepfelsäure auch neben anderen Verbindungen.

Zum Nachweis geeignet sind insbesondere 1. die Reaktion von Denigès, 2. das Verhalten beim Erhitzen, 3. der Bleiniederschlag, 4. die Diazoreaktion (bei Abwesenheit von Alkoholen, Phenolen u. dgl.) auch neben Weinstein- und Citronensäure.

Im allgemeinen wird es von Vorteil sein, die Aepfelsäure zuerst vermittels des Bleiniederschlags zu isolieren. Zur völligen Fällung ist außer einem Ueberschuß von Bleiacetat ein Zusatz von 4 Volum 95%igem Alkohol erforderlich (Yoder).

Trennungen.

1. Von Oxalsäure, Milchsäure [teilweise Bernsteinsäure, Citronensäure] (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure) nach Yoder[4].

Man setzt Bariumacetat und 14 Volumina 95%igen Alkohol hinzu: es fallen die Barytsalze aller genannten Säuren, außer denen der Milchsäure und Salzsäure. Behandelt man den Niederschlag mit Wasser, so löst sich das Malat mit wenig Succinat und Citrat.

2. Trennung der Aepfelsäure von Bernsteinsäure, Citronensäure und Weinsäure nach C. Micko siehe Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins **1892**, 151 und Jahresbericht der Pharmazie **27** (1892) 345.

3. Trennung der Aepfelsäure von anderen Pflanzensäuren siehe S. 361 ff.

Nachweis der Aepfelsäure in Fruchtsäften (R. Kunz)[5].

Zuckerhaltige Flüssigkeiten behandelt man zunächst mit Bleiacetat, wäscht den Bleiniederschlag aus und suspendiert ihn noch feucht

---

[1]) Rosenthaler, Chem.-Ztg. **36** (1912) 830.
[2]) Bolland, Monatsh. f. Chem. **31** (1910) 387.
[3]) Behrens, Anleit. z. mikrochem. Analyse Org. T. IV, 48.
[4]) Yoder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **22** (1911) 347.
[5]) Kunz, Zeitschr. d. allg. österreich. Apothekervereins **43** (1905) 749.

in Wasser, worauf er mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit Barythydrat neutralisiert. Vergorenen Fruchtsaft (Succus) neutralisiert man nach Versetzen mit Chlorbarium direkt mit Barythydrat. Das Filtrat der Barytfällung wird auf dem Wasserbad eingeengt und dann mit der vierfachen Menge Weingeist versetzt. Die hierdurch abgeschiedenen Barytsalze werden mit der Wasserluftpumpe abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird sodann in einer Platinschale mit 10 ccm 10%iger Sodalösung zersetzt und nach dem Zufügen von 10 ccm 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Den Eindampfrückstand bringt man in einen auf 120—130° angeheizten Trockenkasten. Nach etwa zweistündigem Erhitzen wird der Inhalt der Platinschale in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt und in einem Schacherlschen Extraktionsapparat mit Aether extrahiert. War Aepfelsäure vorhanden, so findet man die daraus gebildete Fumarsäure schon nach kurzer Zeit (1/2 Stunde) in dem Extraktionskölbchen vor. Waren größere Mengen von Aepfelsäure vorhanden, so genügt schon ein einfaches Ausschütteln der mit Salzsäure angesäuerten Fumarsäurelösung.

Weinsäure (d-Weinsäure, Weinsteinsäure, Acidum tartaricum) $C_4H_6O_6 = COOH(CHOH)_2COOH$. Weit im Pflanzenreich verbreitet.

Monokline Säulen, Smp. 168—170° (unter Uebergang in die amorphe Metaweinsäure). Die wäßrige Lösung dreht unter normalen Bedingungen nach rechts. Stärke der Drehung abhängig von vielen Nebenumständen (Konzentration, Temperatur, Zusätze u. dgl.). $[\alpha]_D = + 12^0$ (für 20%ige wäßrige Lösung bei 20°). Durch Zusatz von Uranacetat wird die Drehung bedeutend gesteigert.

Weinsäure löst sich in 0,756 Teilen Wasser (15°), 3,4 Teilen 90%igem Weingeist, 50 Teilen gewöhnlichem und 250 Teilen absolutem Aether.

Erhitzt geht die Weinsäure zunächst in anhydridartige Verbindungen über und wird dann unter Auftreten karamelartigen Geruchs zersetzt. Unter den Zersetzungsprodukten finden sich unter anderem Brenztrauben- und Brenzweinsäure.

Beständig gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure; wird sie damit erwärmt, so wird sie rasch unter Gelb- und Dunkelfärbung zerstört.

Wird durch Oxydationsmittel leicht angegriffen. Reduziert deshalb Edelmetalle. Gibt Silberspiegel mit ammoniakalischem Silber

und wird langsam selbst durch alkalische Kupferlösung oxydiert (Rosenthaler)[1]).

Behandlung mit starken Reduktionsmitteln (Jodwasserstoff) führt zu Bernsteinsäure.

Weinsäure (in Lösungen von über 1%) gibt mit Kaliumacetat (und anderen Kaliumsalzen) einen Niederschlag von Kaliumbitartrat (Weinstein). Bei Tartraten ist ein Zusatz von Essigsäure erforderlich. Mineralsäuren (die Weinstein lösen) werden durch reichlichen Zusatz von Acetat unschädlich gemacht, oder durch Neutralisation, worauf man mit Essigsäure ansäuert. Reiben der Reagenzglaswände mit einem Glasstab befördert die Reaktion, Zusatz von Weingeist verschärft sie.

Die freie Säure gibt mit Kalkwasser, Calciumacetat und -formiat Niederschlag, nicht mit Calciumchlorid, letzteres dagegen mit Tartraten; analog ist das Verhalten gegen Barytwasser und Bariumnitrat; Bariumacetat gibt mit der freien Säure keinen Niederschlag.

Gibt man zu einer verdünnten Lösung (unter 0,5—0,0001%) von Weinsäure Calciumacetat und einige Tropfen l-Weinsäure, so scheiden sich kugel- oder garbenförmige Nadeln von traubensaurem Calcium aus, das beträchtlich schwerer löslich ist als das weinsaure (das Calciumsalz der l-Weinsäure bildet Prismen) (Brönsted)[2]).

Niederschläge treten ferner ein mit Bleiacetat (auch in saurer Lösung), mit Silbernitrat nur in neutraler Lösung.

Erhitzt man die Lösung eines neutralen Tartrats mit Eisenchlorid, so scheidet sich ein gelber Niederschlag eines basischen Salzes ab (Rosenthaler)[3]).

$KHC_4H_4O_6$. Rhombische Kristalle (nach Behrens rechtwinklige Täfelchen, symmetrische Sechsecke und daraus hervorgehende Trapeze und Rechtecke, die an der Schmalseite eingekerbt sind). Löslich in ca. 200 Teilen Wasser (15°) und 15 Teilen siedendem Wasser; äußerst wenig in Weingeist löslich, unlöslich in Aether. Löslich in wäßrigen Alkalien und starken Säuren (auch Oxalsäure und Citronensäure).

$CaC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$. Frisch ausgefällt (siehe oben) zunächst amorph, dann kristallinisch werdend.

Schwer (1 : 6000) in kaltem Wasser löslich, mehr in Lösungen von Ammoniumsalzen und Alkalitartraten, nur wenig in Essigsäure.

---

[1]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **241** (1903) 589.

[2]) Brönsted, Ztschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 15.

[3]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **241** (1903) 479; Rosenthaler u. Siebeck, ebenda **246** (1908) 51.

Leicht löslich in starken Säuren und in kalter Kali- oder Natronlauge; wird aus letzterer Lösung beim Sieden amorph ausgeschieden.

Reduziert ammoniakalisches Silber (Unterschied von Calciumoxalat).

$BaC_4H_4O_6 + H_2O$. Anfangs amorph, später kristallinisch. Löslich in 1300 Teilen Wasser.

$PbC_4H_4O_6$. Weißer Niederschlag. Löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Weinsäurediphenylhydrazid

$$C_{16}H_{18}N_4O_4 = C_4H_4O_4(C_6H_5N_2H_2)_2.$$

Smp. ca. 240° (bei raschem Erhitzen unter Zersetzung).

Farbenreaktionen.

1. Fügt man zu Weinsäure oder einem Alkalitartrat ein wenig Ferrosulfat, dann 1—2 Tropfen Wasserstoffperoxyd, so tritt auf Zusatz von Alkali eine intensiv violette Färbung auf (Fenton)[1].

2. Erwärmt man Weinsäure mit ein wenig Resorzin[2]) und konzentrierter Schwefelsäure im Porzellanschälchen auf 125—130°, dann färbt sich nach vorhergehendem Auftreten roter Streifen die ganze Flüssigkeit rot (Mohler)[3]. Empfindlichkeit 0,01 mg Weinsäure. Die Flüssigkeit zeigt (eventuell nach Verdünnung mit Schwefelsäure oder Essigsäure) ein Absorptionsband im Gelb von $\lambda = 510$ bis $\lambda = 545$; Mittel bei 527,5 μ. Nimmt man α-Naphthol statt Resorzin, so erhält man eine blaue, in Grün übergehende Flüssigkeit (Piñerúa)[4].

Durch Nitrate und Nitrite, die mit Resorzin Blaufärbung geben, wird die Reaktion gestört, ebenso durch Chromate und Chlorate. In solchen Fällen ist die Reaktion ausführbar, wenn man zunächst mit Zink und Schwefelsäure bei Gegenwart eines Tropfens konzentrierter Kupfersulfatlösung reduziert (Denigès)[5]. Bei Gegenwart verkohlender Substanzen muß man die Weinsäure vorher durch Bleiacetat abtrennen.

Die Mohlersche Reaktion beruht nach Denigès[6] auf der Abspaltung aldehydischer Körper wie Formaldehyd, Glykolaldehyd, Gly-

---

[1]) Fenton, Chem. News **43** (110); nach Zeitschr. f. anal. Chem. **21** (1882) 123.

[2]) Man kann auch eine Lösung von 1 g Resorzin in 100 ccm Schwefelsäure nehmen; oder man nimmt 2—3 Tropfen einer vorrätig zu haltenden Lösung von 2 g farblosem Resorzin in 100 ccm Wasser und ½ ccm Schwefelsäure auf 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure (Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] **5** (1909) 19, 323).

[3]) Mohler, Bull. Soc. Chim. France [3] **4** (1890) 728.

[4]) Piñerúa, Chem. News **91**, 179; nach Jahresber. d. Pharm. **32** (1897) 384.

[5]) Denigès, nach Jahresber. d. Pharm. **30** (1895) 286.

[6]) Denigès, Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 323.

oxalsäure und deren Kondensation mit Resorzin. Sie tritt mit allen Substanzen ein, welche solche Körper abspalten, nicht jedoch mit Bernstein-, Aepfel-, Citronen- und Benzoesäure.

3. Gibt man zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung (1 : 12) von Kobaltihexamminchlorid $CoCl_3(NH_3)_6$, so färbt sich die nach Zusatz von Natronlauge erhitzte Lösung über Grün blauviolett (Braun)[1].

4. Erwärmt man Weinsäure mit 1 ccm 20%iger Ammonmolybdatlösung und 2—3 Tropfen Wasserstoffperoxyd (1/4—1/5 %ig) 3 Minuten auf dem Wasserbad unter mehrfachem Umschütteln, so tritt selbst bei Anwesenheit von 1 mg Weinsäure deutliche Blaufärbung ein (Crismer)[2].

Mikrochemie. 1. Brechungsindices: 1,49; 1,53; 1,58 (Bolland). 2. Außer dem Kaliumbitartrat ist besonders das Silberbitartrat $AgHC_4H_4O_6$ brauchbar. Es fällt aus der Lösung der freien Säure durch Silbernitrat, aus Tartraten nach Zusatz von Essigsäure, am besten nach Zusatz von Weingeist. Erwärmt man dann rasch auf 60°, so erhält man gute Kristalle: Rauten, seltener Stäbchen und Sechsecke, und besonders knieförmige Zwillinge mit stumpfem Winkel von 129° (Behrens)[3].

Auch das Calciumtartrat kommt in Betracht: Rhombische, an den Enden durch ein Doma zugeschärfte Prismen; auch sechsseitige und trapezförmige Täfelchen. Man kann die Kristalle auch aus freier Weinsäure durch Versetzen mit einer 10%igen Lösung von ameisensaurem Calcium erhalten (Oetker)[4].

Der Nachweis von Weinsäure neben anderen Verbindungen

bietet in den meisten Fällen selbst da keine Schwierigkeiten, wo sie in Gemischen mit Pflanzensäuren auftritt. Als besonders charakteristisch hat die Abscheidung als Bitartrat zu gelten. Man unterlasse jedoch nicht, den Weinsteinniederschlag näher zu untersuchen (Ausfallen von Kaliumbioxalat!), wobei unter anderem auch die Farbenreaktionen Verwendung finden können.

Will man z. B. zur Unterscheidung von Stereoisomeren die freie Säure selbst untersuchen, so führt man das zunächst auszufällende

---

[1]) Braun, Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868), 349.

[2]) Crismer, Bull. Soc. Chim. France [3] 6, 23; Bolland, Monatsh. f. Chem. 31 (1910) 387.

[3]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. IV, 50.

[4]) Oetker, Chem.-Ztg. 31 (1907) 74.

Kaliumbitartrat durch Fällen seiner Lösung mit Bleiacetat in das Bleisalz über und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff.

Nachweis von Weinsäure in Citronensäure siehe S. 358.

Trennungen.

1. Trennung der Weinsäure von Aepfelsäure und Bernsteinsäure: die konzentrierte Lösung der Säuren versetzt man mit gleichviel Alkohol, dann mit genügend Magnesiamixtur, ferner mit 10 ccm Ammoniak und wieder mit so viel Weingeist, daß das Gemisch davon 50% enthält. Nach 12stündigem Stehen ist die Weinsäure quantitativ als Magnesiumsalz gefällt (v. Ferentzy)[1].

2. Trennung der Weinsäure von anderen Pflanzensäuren siehe S. 361 ff.

l-Weinsäure $C_4H_6O_6$. Gleicht bis auf die entgegengesetzte Drehung und die Ausbildung der hemiedrischen Flächen völlig der d-Weinsäure.

Traubensäure (racemische Weinsäure) $(C_4H_6O_6)_2 + 2\,H_2O$.

Trikline Prismen. Smp. (der wasserfreien) 205—206°. Optisch inaktiv. Löslich in ca. 5 Teilen Wasser von 20°.

Die freie Säure gibt Niederschläge mit Chlorcalcium- und Gipslösung (Unterschied von Weinsäure). Die ausfallende Calciumverbindung $C_8H_8O_{12}Ca_2 + 8\,H_2O$ ist unlöslich in Essigsäure und Salmiaklösung (Unterschied von Calciumtartrat). Sonst ist das analytische Verhalten mit dem der Weinsäure identisch.

Mesoweinsäure $C_4H_6O_6 + H_2O$. Lange Prismen. Smp. (der wasserfreien) 140—143°. Inaktiv. Löslich in 0,8 Teilen Wasser. Die freie Säure wird nicht durch Gipswasser gefällt.

Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 3\,H_2O$.

Schleimsäure $C_6H_{10}O_8 = COOH(CHOH)_4COOH$. Oxydationsprodukt der Galaktose und des Quercits.

Mikrokristallinisches Pulver oder (wenn aus konzentrierter Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure freigemacht) schiefwinklige Prismen.

Smp. 225° (häufig wird 211—212° beobachtet). Optisch inaktiv.

Löslich in 300 Teilen Wasser von 14°, leichter in siedendem, unlöslich in Weingeist und Aether. Schwer löslich sind unter anderem ihre Verbindungen mit Calcium, Barium, Silber und Blei (siehe unten).

---

[1] v. Ferentzy, Chem.-Ztg. **31** (1907) 1118; Gowing-Scopes, The Analyst **33** (1908) 315.

Phenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6$. Durch Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin bei 120—140°, mit Phenylhydrazin und Natriumacetat bei 100°. Blaßgelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Smp. 238—240°.

Farbenreaktionen: 1. Dampft man Schleimsäure mit Ammoniak zur Trockne und erhitzt den Rückstand (in einem kleinen Reagenzglas), so entweicht Pyrrol (Schwanert)[1], das einen über die Oeffnung gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färbt.

$$\begin{array}{l} CHOH-CHOH.COONH_4 \\ | \\ CHOH-CHOH.COONH_4 \end{array} = \begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{array}\!\!\!\!> NH + 4H_2O + 2CO_2 + NH_3$$

Schleimsaures Ammonium — Pyrrol.

Die Pyrrolreaktion allein ist für Schleimsäure nicht beweisend, da sie noch mit einer großen Anzahl anderer Substanzen eintritt (Neuberg).

2. Erwärmt man einige Milligramm Schleimsäure mit etwas Isatin und konzentrierter Schwefelsäure auf 130—140°, so tritt Grünfärbung auf. Die Flüssigkeit (wenn nötig mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnt) zeigt ein Absorptionsband bei den Sr-Linien α und β (Yoder und Tollens)[2].

Mikrochemie: Die kalt gesättigte Lösung der Säure oder die mit Essigsäure versetzte Lösung der Alkalisalze gibt mit Bleiacetat Niederschlag, im ersten Fall Nadeln, Kreuze und Sternchen, im letzteren „linsenförmige Kriställchen mit einer stark hervortretenden Längsrippe und bisweilen seitlichen Ansätzen von Kreuz- oder Sternform“. Alle mit starker Polarisation (Behrens).

d-Zuckersäure $C_6H_{10}O_8 = COOH(CHOH)_4COOH$. Oxydationsprodukt von Glykose u. dgl.

Gummiartige, kaum kristallisierende Masse. Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich. Die alkalische Lösung zeigt erst auf Zusatz von Uranylnitrat merkbare Drehung. Die Säure geht beim Stehen und durch Erhitzen leicht in das Anhydrid $C_6H_8O_7$ über. (Smp. des Anhydrids 130—132°. Nadeln. $[\alpha]_D = +37{,}7°$ für etwa 10%ige Lösung.)

Zuckersäure reduziert ammoniakalisches Silber, aber nicht Fehlingsche Lösung. Neutralisiert gibt sie Niederschläge mit Barium- und Calciumchlorid; die freie Säure gibt auch Niederschläge mit Bleiacetat,

---

[1]) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **116** (1860) 278.

[2]) Yoder u. Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **34** (1901) 3448.

Kupfersulfat und Silbernitrat. Analytisch wichtig ist das Kaliumbisaccharat $C_6H_9O_8K$. Man neutralisiert mit Kaliumcarbonat und versetzt die konzentrierte Flüssigkeit mit Essigsäure. Rhombische Kristalle in Form dicker, trapezförmiger Tafeln. Löslich in ca. 90 Teilen Wasser von 7°.

Phenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6 = (CHOH)_4(CON_2 . H_2C_6H_5)_2$. Mit Phenylhydrazin bei 100°. Gelbweiße Kristalle. Smp. 210°. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in weingeistiger Kalilauge.

Mikrochemie. Die kalt gesättigte Lösung des Kaliumbisaccharats gibt mit Cäsiumchlorid das Cäsiumsalz: Farblose, meist symmetrisch-sechsseitig ausgebildete gezonte Tafeln (Behrens). Mit Thallonitrat entstehen noch schwerer lösliche Trapeze oder langgestreckte Sechsecke.

d-Mannozuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Stereoisomer mit d-Zuckersäure. Oxydationsprodukt des Mannits und der Mannose. Geht in freiem Zustande sofort in das d-Mannozuckersäureanhydrid $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ über. Lange Nadeln. Smp. 180—190° (nach vorherigem Zusammensintern). $[\alpha]_D = +201{,}8°$ (in ca. 4%iger Lösung). Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Weingeist. Die wäßrige Lösung reagiert anfangs neutral, später sauer. Reduziert Fehlingsche Lösung.

Von den Salzen ist unter anderem das Cadmiumsalz schwer löslich.

V. Dreibasische Oxysäure.

Citronensäure (Oxytricarballylsäure)

$$C_6H_8O_7 + H_2O = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} + H_2O.$$

Im Pflanzenreich weit verbreitet.

Rhombische Prismen. Smp. (der wasserfreien Säure) 153—154°. Sintert bei 70—75° zusammen. Optisch inaktiv.

Löslich in 0,75 Teilen kaltem Wasser, in etwa gleichen Teilen 90%igem Weingeist, in 1,3 Teilen absolutem Alkohol und 50 Teilen Aether.

Citronensäure wird durch schwache Oxydationsmittel nicht so leicht angegriffen als Weinsäure; infolgedessen reduziert sie Silbernitrat auch in ammoniakalischer Lösung nicht; Goldchlorid wird dagegen durch Natriumcitrat beim Kochen reduziert.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos; erhitzt man damit auf dem Dampfbad, so färbt sich die Flüssigkeit langsam gelb

(Unterschied von Weinsäure). Dabei entsteht neben Ameisensäure Acetondicarbonsäure.

$$
\begin{array}{lcl}
CH_2.COOH & & CH_2.COOH \\
\cdot & & | \\
C(OH)COOH & = HCOOH + & CO \\
\cdot & & | \\
CH_2.COOH & & CH_2.COOH \\
\text{Citronensäure} & \text{Ameisensäure} & \text{Acetondicarbonsäure.}
\end{array}
$$

Die Ameisensäure zerfällt bei weiterem Erhitzen in CO und Wasser, die Acetondicarbonsäure in Aceton und Kohlensäure. Ueber die Verwendung dieser Reaktion zu Farbenreaktionen siehe S. 357, 1. u. 2.

Auch bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung tritt zunächst Acetondicarbonsäure und weiterhin Aceton auf. Darauf beruhen die Reaktionen von Stahre, Denigès und Broeksmit (siehe S. 356).

Von den Salzen sind die Alkalicitrate leicht löslich. Das Calciumcitrat ist, solange es amorph ist, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Darauf beruht folgende für Citronensäure charakteristische Reaktion: Versetzt man eine Lösung der freien Säure oder auch eine verdünnte Lösung eines Alkalicitrats mit Kalkwasser im Ueberschuß (bis zur alkalischen Reaktion), so tritt ein Niederschlag nicht in der Kälte, aber beim Kochen ein. Läßt man dann erkalten, so löst sich der Niederschlag wieder auf, wenn er, wie bei nur kurzem Kochen, amorph geblieben ist. Man verschließe das Reagenzglas nach dem Kochen, um Irrtum durch Ausscheidung von Calciumcarbonat zu vermeiden.

Calciumchlorid gibt mit Citronensäure keinen Niederschlag; in der Kälte auch nicht nach Zusatz von Ammoniak; im letzteren Fall aber ebenso wie bei den Alkalicitraten beim Kochen. Erhitzt man die freie Säure mit Calciumformiat im Wasserbad, so treten mikroskopische Nädelchen auf.

Bariumnitrat fällt nur aus neutralisierter Lösung und dann schon in der Kälte, Bleiacetat auch aus saurer Lösung. Silbernitrat ebenfalls nur aus neutralisierter Lösung.

Mit Eisenchlorid geben Citrate in der Kälte keinen Niederschlag; erhitzt man konzentrierte Lösungen damit, so fällt ein gelbes, sich in der Kälte wieder lösendes basisches Eisensalz (Rosenthaler)[1]).

Merkuriacetat gibt mit der freien Säure einen sich anfangs wieder lösenden, dann aber auf genügenden Zusatz des Reagens bleibenden

---

[1]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **241** (1903) 479; Rosenthaler u. Siebeck, ebenda **246** (1908) 51.

Niederschlag; in der neutralen Lösung tritt der Niederschlag sofort ein.

$(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4\,H_2O$. Unlöslich in Natronlauge, löslich, solange es amorph ist, in Lösungen von Chlorammonium, Alkalicitrat und Essigsäure, scheidet sich aber daraus langsam in kristallinischem Zustand ab.

$(C_6H_5O_7)_2Ba_3 + 7\,H_2O$ (aus sehr verdünnter Lösung $+ 5\,H_2O$). Zunächst amorph, wird beim Erwärmen kristallinisch; erhitzt man das erstere mehrere Stunden mit Bariumacetat auf dem Wasserbad, dann Uebergang in ein Salz mit $3^1/_2\,H_2O$.

$(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + H_2O$. Löslich in Salpetersäure, Ammoniak und Alkalicitrat, unlöslich in Essigsäure.

$C_6H_5O_7Ag_3$. Amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen wenig in Lösung geht und dann in Form mikrokristallinischer Nädelchen (auch Linsen und Kügelchen) ausfällt. Löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Reaktionen: 1. Mit Kalkwasser (siehe oben).

2. Einer siedenden Lösung der Citronensäure, die mit etwa $^1/_{20}$ Volum Denigèsscher Merkurisulfatlösung (siehe Reagentien) versetzt ist, fügt man einige Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung hinzu. Bei Gegenwart von Citronensäure (aber auch von Aepfelsäure und Ketonsäuren) tritt eine weiße Fällung ein, die bei Citronensäure aus einer Doppelverbindung von acetondicarbonsaurem Quecksilber und Merkurisulfat besteht (Denigès)[1]:

$$(C_5H_4O_5Hg + Hg{<}{}^{O\,.\,Hg}_{O\,.\,Hg}{>}SO_4).$$

3. Die konzentrierte Lösung von ein wenig Citronenäure wird mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Permanganat vorsichtig (auf etwa 30°) erwärmt. Die etwa gefärbte oder getrübte Flüssigkeit klärt man durch einige Tropfen Ammonoxalatlösung und 10 ccm 10%ige Schwefelsäure. Zusatz von Bromwasser zu der klaren Flüssigkeit läßt eine Trübung von Pentabromaceton auftreten (Stahre)[2].

4. Die auf 80° erwärmte Lösung der Citronensäure wird mit wenig (5 mg auf 0,5 g Säure) fein zerriebenem Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Entfärbung gibt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann Jod (auch als Jodtinktur) hinzu; die Abscheidung

[1]) Denigès, Compt. rend. **128** (1899) 680; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899) 382, 413.

[2]) Stahre, Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 77.

von Jodoform (aus dem entstandenen Aceton) erfolgt direkt oder nach dem Erkalten (Broeksmit)[1].

Farbenreaktionen:

1. Nachdem man mit konzentrierter Schwefelsäure 5—10 Minuten auf 90—95° erwärmt hat, verdünnt man mit Wasser, macht alkalisch und setzt Nitroprussidnatrium hinzu: Rubinrote Färbung, die mit Essigsäure in Violett übergeht. Bei Gegenwart von Weinsäure (die Schwärzung hervorrufen würde) ist die Schwefelsäure mit der Hälfte Essigsäureanhydrid zu verdünnen (Merk)[2].

2. Man erwärmt wie oben mit Schwefelsäure und schüttelt nach dem Verdünnen mit Aether aus. Der in Wasser gelöste Verdunstungsrückstand gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung (Favrel)[3].

3. Wenig charakteristisch sind die Farbenerscheinungen, die beim Erwärmen mit Phenolen und Schwefelsäure auftreten, z. B. Blau bei Anwendung von β-Naphthol (Piñerúa)[4].

4. Mit dem Diazoreagens tritt sehr langsam eine rötlich-violette Färbung ein (Rosenthaler)[5].

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,51; 1,50; 1,52 (Bolland)[6].

2. Man erhitzt die Säure über 170° und läßt an einem kalten Objektträger das entstandene Citrakonsäureanhydrid

$$\begin{array}{l} CH-CO \\ \,|\qquad\qquad\;\; \rangle O \\ C-\!\!-CO \\ \,| \\ CH_3 \end{array}$$

ansublimieren. Dieses (Tröpfchen) geht durch Erwärmen mit Wasser in die Citrakonsäure über, die beim Abdunsten in mäßiger Wärme in Form von Kristallen zurückbleibt, die dem Tripelphosphat gleichen (Behrens).

3. Von Salzen kommen in Betracht: das Silbersalz (siehe oben) und das Wismutsalz. Letzteres erhält man in farblosen, stark doppelbrechenden Linsen und Kreuzen, wenn man Lösungen von Citronensäure oder Citraten mit einer ein wenig freier Salpetersäure enthaltenden Lösung von Wismutnitrat versetzt (Behrens).

---

[1]) Broeksmit, Pharm. Weekbl. **41** (1904) 401, 611; nach Zeitschr. f. anal. Chem. **45** (1906) 651.

[2]) Merk, Pharm. Ztg. **48** (1903) 894.

[3]) Favrel, Ann. Chim. Analyt. **13** (1908) 177.

[4]) Piñerúa, Chem. News **75**, 61.

[5]) Rosenthaler, Chem.-Ztg. **36** (1912) 830.

[6]) Bolland, Monatsh. f. Chem. **31** (1910) 387.

Anhang. ***Anhydromethylencitronensäure*** $C_7H_8O_7 = $

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CO<^{CH_2}_{CO}>O. \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

Weiße Nadeln. Smp. 206—208°. Schwer in Wasser löslich.

Citarin (Anhydromethylencitronensaures Natrium) $C_7H_6O_7Na_2$. Weißes, in Wasser lösliches Pulver, das mit Salzsäure Anhydromethylencitronensäure abscheidet.

Beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelt sich Formaldehyd. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen gallertigen hellbraunen Niederschlag.

Kocht man eine Citarinlösung mit überschüssigem Calciumhydroxyd, bis kein Formaldehyd mehr entweicht, läßt dann erkalten und filtriert, so trübt sich bei nochmaligem Erhitzen das Filtrat (Abscheidung von Calciumcitrat).

Nachweis von Citronensäure auch neben anderen Verbindungen.

Für die Citronensäure charakteristisch sind 1. das Verhalten gegen Kalkwasser und 2. die Reaktion von Denigès (Ausnahme für letztere siehe oben). Beide werden auch durch Gegenwart anderer Verbindungen, soweit bekannt, nicht verhindert. Sind Verbindungen zugegen, die mit Kalkwasser in der Kälte und mit Denigès' Reagens ohne Zusatz von Permanganat Niederschläge geben, so filtriert man diese ab und nimmt die Reaktionen mit den Filtraten vor. Man kann auch beide Reaktionen kombinieren, indem man das in der Hitze ausgeschiedene und heiß abfiltrierte Calciumcitrat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit dem Filtrat die Denigèssche Reaktion vornimmt.

In zweiter Linie kommen die Reaktionen von Stahre, Merk und Favrel in Betracht.

Nachweis von Weinsäure in Citronensäure.

Für diesen Zweck können fast alle die charakteristischen Reaktionen der Weinsäure (siehe S. 348) gebraucht werden: die Braunfärbung beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure (einstündiges Erwärmen bei 80—90°), die Resorzin-Schwefelsäurereaktion, die Bildung von Weinstein, die Reaktion mit Ammonmolybdat und Wasserstoffperoxyd usw.

Trennungen der Citronensäure.

1. Die Abtrennung der Citronensäure wird fast immer durch Kalkwasser in der Hitze (auch bei Zusatz von Calciumchlorid oder Calciumacetat) erfolgen können, nachdem die in der Kälte bereits entstandenen Niederschläge (Oxalat, Tartrat) abfiltriert sind. Insbesondere kann

Uebersicht über einige Reaktionen der Pflanzensäuren.

	Oxalsäure	Bernsteinsäure	Aepfelsäure	Weinsäure	Citronensäure
Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure	Farblos; Entwicklung von CO und CO_2	Unverändert	Färbung kaum verändert	Rasch eintretende Schwärzung	Langsam eintretende Gelbfärbung; Bildung von Acetondicarbonsäure
Kaliumchlorid zur neutralisierten Lösung	Niederschlag, unlöslich in Essigsäure und Natronlauge	Niederschlag nur in konzentrierter Lösung	Kein Niederschlag	Niederschlag, leicht in Natronlauge, schwer in Essigsäure löslich	Kein Niederschlag
Eisenchlorid zur neutralisierten Lösung	Grünfärbung. Kein Niederschlag in der Kälte; braunroter Niederschlag aus kochender Lösung	Braunroter Niederschlag	Niederschlag nur aus konzentrierter siedender Lösung; löst sich wieder beim Erkalten	Kein Niederschlag in der Kälte; gelber Niederschlag aus kochender Lösung	Kein Niederschlag in der Kälte; aus heißer Lösung gelbe, sich in der Kälte wieder lösende Fällung
Calciumacetat und Essigsäure	Niederschlag nur aus konzentrierter Lösung	—	—	Niederschlag	—
Erwärmen mit Resorzin-Schwefelsäure	—	—	—	Rotfärbung	—
Diazoreagens	—	—	Rasch eintretende rotviolette Färbung	—	Sehr langsam eintretende rötliche Färbung

die Citronensäure so auch von Aepfelsäure und Bernsteinsäure getrennt werden.

2. Trennung von anderen Pflanzensäuren siehe S. 361 ff.

Nachweis von Citronensäure in Nahrungsmitteln u. dgl.

1. In Milch. Verfahren von Denigès[1]). 10 ccm Milch versetzt man mit 2 ccm einer 5%igen Natriummetaphosphat- und 3 ccm Merkurisulfatlösung, schüttelt und filtriert. 5—6 ccm des Filtrats kocht man und fügt dann tropfenweise Permanganat hinzu (siehe S. 356).

2. In Wein. a) Verfahren von Möslinger[2]) (mit einer Abänderung von Krug)[3]). 50 ccm Wein werden auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird unter ständigem starkem Rühren anfangs tropfenweise, später in dünnem Strahl mit 95%igem Weingeist versetzt, bis keine Trübung mehr durch neuen Weingeist erfolgt (erreicht nach 70—80 ccm). Aus der filtrierten Lösung wird durch Eindampfen der Weingeist verjagt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und im Stehzylinder mit Wasser verdünnt, und zwar bringt man bei Weinen, deren Säurerest 0,28 g in 100 ccm nicht überschreitet, auf 10 ccm, bei höherem Säurerest auf ein proportional größeres Volum. Ein Teil der Flüssigkeit, z. B. 5 ccm, wird mit 1/10 Volum Eisessig und dann tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Bleiacetat versetzt. Bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht eine Fällung oder Trübung, die sich in der Wärme löst und beim Erkalten wieder erscheint. Da auch bei Abwesenheit von Citronensäure eine leichte, sich aber in der Wärme nicht lösende Trübung eintreten kann, so filtriert man siedend heiß und beobachtet bei oder nach dem Erkalten.

b) Verfahren von Schindler[4]). 50 ccm Wein werden mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit 3 ccm Alkohol und mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Bariumchloridlösung versetzt. Nach etwa 12—18stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und — ohne Auswaschen — nach Durchstoßung des Filters mit höchstens 15 ccm Wasser in das zur Fällung benützte Becherglas zurückgespült. Die so erhaltene Suspension wird zum Sieden erhitzt, tropfenweise — zur Zerlegung des Niederschlags — mit

[1]) Denigès, nach Pharm. Zentralh. **39** (1898) 396.

[2]) Möslinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2** (1899) 105.

[3]) Krug, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **11** (1906) 155, 394.

[4]) Nach einem Referat von W. Fresenius und Grünhut, Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913) 31.

verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und schließlich wird das entstandene Bariumsulfat abfiltriert. Das von ihm ablaufende klare Filtrat wird mit 1,5 ccm Bleiessig und 1,5 ccm kalt gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, aufgekocht und heiß filtriert. Eine milchige Trübung des Filtrats beim Erkalten zeigt die Gegenwart von Citronensäure an. Ein erst später sich ausscheidender Niederschlag kann von Bleitartrat herrühren; man kocht dann nochmals auf, filtriert heiß und beobachtet abermals das Verhalten des Filtrats beim Erkalten.

Nach W. Fresenius und Grünhut ist das Schindlersche Verfahren weniger empfindlich als das erste. Weiteres siehe Nachtrag.

Trennung von Oxalsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure nach Albahary[1]) (ein wenig abgeändert).

Die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung fällt man mit Bleiacetat. Den abfiltrierten Niederschlag behandelt man noch feucht bei 70° mit verdünnter Essigsäure:

Bleimalat geht in Lösung, aus der man es, nach Neutralisation, durch Zusatz von 2 Volumina Alkohol niederschlägt.

Der in Essigsäure unlösliche Teil des Bleiniederschlags wird in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingeengt und mit etwas Essigsäure und Chlorcalcium versetzt. Niederschlag: Calciumoxalat. Nach 24stündigem Verweilen an warmem Ort filtriert man ab und fällt durch Kaliumacetat und 2 Volumina 95%igen Weingeist die Weinsäure als Weinstein.

Enthält das Filtrat vom Weinsteinniederschlag Bernsteinsäure (Niederschlag mit Eisenchlorid), so äthert man diese aus und fällt dann aus der eingeengten Flüssigkeit die Citronensäure durch Zusatz von 3 Volum Alkohol und Bariumacetat als Bariumcitrat.

Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure nebeneinander (E. Schmidt)[2]).

Die Lösung der freien Säuren oder der Alkalisalze wird mit Calciumacetat und dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt:

I. Niederschlag: Calciumoxalat und -tartrat. Man erwärmt ihn mit verdünnter Essigsäure.

---

[1]) Albahary, Compt. rend. **144** (1907) 1232.

[2]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der pharmazeut. Chemie (Braunschweig 1910), Bd. II, 1. Abt., 619.

Rückstand: Calciumoxalat.

Filtrat: Calciumtartrat. Scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion wieder aus.

II. Filtrat: Kalksalze der Bernsteinsäure, Aepfelsäure oder Citronensäure. Man erhitzt zum Sieden.

Niederschlag: Calciumcitrat. Wird heiß abfiltriert.

Filtrat: Man versetzt nach Neutralisierung und eventuell Eindampfen einen Teil mit Eisenchlorid:

Niederschlag von Ferrisuccinat.

Einen anderen Teil, der neutralisiert und eventuell eingedampft ist, fällt man mit Bleiacetat:

Weißes Bleimalat.

Sämtliche Niederschläge müssen durch die speziellen Reaktionen noch besonders identifiziert werden.

Verfahren zur Trennung von Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure in Weinen, Fruchtsäften u. dgl. (G. Jörgensen)[1].

„Die Lösung (von Weinen 100 ccm, von Frucht- und Obstsäften 25 ccm, von süßen Sirupen 50 ccm) wird neutralisiert, mit Bleiacetat (20%ige Lösung) und Alkohol (von 90—91 Volumprozent) versetzt, der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Bleisulfid wird eingeengt, mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und mit Alkohol gefällt, wodurch die Gerbsäure zum Teil und bei Gegenwart größerer Mengen von Schwefelsäure und Phosphorsäure auch etwas von diesen Säuren gefällt wird. Aus dem weingeistigen Filtrat wird die Weinsäure mittels Eisessigs als saures Kaliumtartrat gefällt, worauf die Bernsteinsäure aus dem entgeisteten, mit Salzsäure versetzten Filtrat mittels Aethers ausgeschüttelt wird. — Die rückständige wäßrige Lösung wird neutralisiert und mit Bariumchlorid (10%ige Lösung) versetzt, wodurch die Schwefelsäure, Phosphorsäure und etwas Gerbsäure gefällt werden. Aus diesem Filtrat schlägt sich beim Versetzen mit einer geringeren Menge Alkohol das Bariumcitrat nieder und die in der Lösung zurückbleibende Aepfelsäure wird mittels einer größeren Menge Alkohol gefällt." Eine weitergehende Trennung und Reinigung dieser Säuren ist oft erforderlich.

---

[1]) G. Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909) 396.

Isolierung der wichtigsten organischen Säuren (Milchsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure) nach Schoorl[1]).

Die möglichst konzentrierte, mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu großem Ueberschuß (Kongopapier eben blau färbend) versetzte Lösung wird mit Aether in einem Extraktionsapparat (Schoorl empfiehlt den von Baas-Bosmann) extrahiert. Nach jedesmal 6 Stunden unterbricht man, destilliert den Aether ab und untersucht die wäßrige Lösung der Säuren. Zuerst treten Bernsteinsäure, Milchsäure, Oxalsäure und Aepfelsäure auf, in den letzten Auszügen finden sich Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure.

Agarizinsäure (Agarizin)

$$C_{22}H_{40}O_7 + 1\,^1/_2\,H_2O = C_{19}H_{36}(OH)(COOH)_3 + 1\,^1/_2\,H_2O.$$

Im Lärchenschwamm. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Smp. 141,5 bis 142°. Löslich in 75 Teilen absolutem und 180 Teilen 90%igem Weingeist von 15°, leichter in den siedenden Flüssigkeiten. Scheidet sich aus der Lösung in siedendem Wasser gallertförmig ab. Die Flüssigkeit zeigt nach dem Erkalten im auffallenden Licht blaue Fluoreszenz. Linksdrehend.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei 40—50° farblos oder schwach gelblich, in Kalilauge oder Ammoniak zu einer klaren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit. Spaltet mit alkoholischer Kalilauge erhitzt unter anderem Stearinsäure ab (Thoms und Vogelsang)[2]).

Erwärmt man 0,1 g Agarizinsäure mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen im Wasserbade ölige, beim Erkalten kristallinisch erstarrende Tropfen (Stearinsäure) abscheiden.

B. Hydrocyclische Oxysäure.

Chinasäure (Hexahydrotetraoxybenzoesäure)

$$C_7H_{12}O_6 + H_2O = C_6H_7(OH)_4COOH + H_2O.$$

In der Chinarinde, in vielen Früchten und anderen Pflanzenteilen vielfach mit Kaffeesäure zusammen als Chlorogensäure (siehe diese).

Monokline Prismen oder Kristallpulver. Smp. 161,5°. Linksdrehend. $[\alpha]_D = -44°$. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist, fast gar nicht in Aether löslich.

Erhitzt man Chinasäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Chinon, kenntlich am Geruch (siehe auch S. 408).

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_7H_{12}O_6} + O = \underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH} + 3\,H_2O$$

---

[1]) Schoorl, Zeitschr. f. angew. Chem. **13** (1900) 367.

[2]) Thoms u. Vogelsang, Ann. Chem. **357** (1907) 145.

Läßt man Benzoylchlorid (auch unter Zusatz von Zinkchlorid) oberhalb 140° einwirken, so erhält man Dibenzoylhydrochinon $C_6H_4(C_7H_5O)_2$. Smp. 198—199°, unlöslich in Aether und deshalb zum Nachweis der Chinasäure verwendbar (Echtermeyer)[1].

Die neutralisierte Lösung gibt weiße Niederschläge mit Bleiacetat und Kalkwasser; die alkalische Lösung löst Kupferhydroxyd zu tiefblauer Flüssigkeit.

Erwärmt man mit Jod und Alkalilauge, so entsteht Jodoform.

Erhitzt man Chinasäure mit Resorzin und konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine grüne (eventuell fluoreszierende) Flüssigkeit (Guyot)[2].

C. Aromatische Oxysäuren.

Bei den aromatischen Oxysäuren hat man zwischen solchen zu unterscheiden, die im Kern hydroxyliert sind und solchen, welche die OH-Gruppe (oder deren mehrere) in der Seitenkette haben. Nur letztere, die „Alkoholsäuren", sind den aliphatischen Oxysäuren analog; die ersteren, die „Phenolsäuren", können als Carbonsäuren der Phenole betrachtet werden.

I. Phenolsäuren mit gesättigter Seitenkette.

Die Phenolsäuren sind analytisch gut charakterisiert, weil sie infolge ihrer freien Phenolgruppe die durch diese bedingten Reaktionen (siehe S. 235) geben. Ist die Phenolgruppe verestert oder veräthert, so bleiben, wie bei derartigen Phenolverbindungen, die typischen Phenolreaktionen, z. B. Färbung mit Eisenchlorid, aus.

Salicylsäure (o-Oxybenzoesäure) $C_7H_6O_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ COOH & (2) \end{matrix}$.

Im Pflanzenreich meist gebunden als Ester oder glykosidisch, weit verbreitet.

Feine Nadeln (aus Wasser), monokline Säulen, wenn langsam aus Weingeist kristallisierend. Smp. 156—157°. Unzersetzt sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen teilweise in CO_2 und Phenol.

Löslich in ca. 450 Teilen Wasser von 15°, 12—13 Teilen siedendem und in etwa 1100 Teilen Wasser von 0°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform (letzteres Unterschied gegenüber m- und p-Oxybenzoesäure).

---

[1]) Echtermeyer, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 54.

[2]) Guyot, Rep. de Pharm. **1911**, 206.

Die Salicylsäure geht durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Borsäure leicht in Salicylaldehyd über (H. Weil)[1]. Durch Erwärmen mit starker Salpetersäure oder Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird sie völlig zerstört. Bei vorsichtigem Erwärmen mit Salpetersäure entstehen je nach den Versuchsbedingungen Nitrosalicylsäuren, die sich mit Eisenchlorid intensiv rot färben, oder Pikrinsäure.

Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf die wäßrige Lösung führt unter Abspaltung von CO_2 zu Tetrabromphenol (Tribromphenolbrom), siehe S. 243.

Wirkt Jod auf die warme alkalische Lösung, so entsteht gleichfalls derselbe Körper wie bei Phenol, nämlich $(C_6H_2J_2O)_2$, das Tetrajoddiphenylendioxyd, siehe S. 243.

Die Alkalisalze und die neutralen Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich sind unter anderem die Salicylate des Zinks, Bleis, Kupfers und die basischen Erdalkalisalze. Kocht man z. B. Salicylsäure mit überschüssigem Kalkwasser, so entsteht ein Niederschlag von $C_6H_4<{O \atop COO}>Ca + 2\,H_2O$.

Reaktionen:

1. Mit Eisenchlorid entsteht in wäßriger und weingeistiger Lösung (letzteres Unterschied von Phenol) eine beständige violette Färbung. Empfindlichkeit: Positiv mit 10 ccm 1:400000 und 25 ccm 1:900000 (Linke)[2]. Man kann auch nach Merl[3]) die Reaktion so anstellen, daß man in die ätherische Lösung Streifen von Filtrierpapier hängt, die mit sehr verdünntem Eisenchlorid getränkt sind. An dem aus der Flüssigkeit herausragenden Teil entsteht eine violett gefärbte Zone. Säuren und Alkalien hindern die Reaktion.

Der bei der Reaktion entstehende violette Körper ist wohl derselbe, den Hopfgartner[4]) bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Natriumsalicylat erhalten hat: Schwarzviolette Nädelchen der Formel $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Löslich in Wasser mit intensiv violetter Farbe, fast unlöslich in Weingeist und Aether. Das Fe ist an die Phenolgruppe gebunden.

Nach R. F. Weinland und A. Herz[5]) beruht die Reaktion auf der Bildung von Ferrisalzen der Disalicylatoferrisäure $\left[{O \atop Fe(C_6H_4COO)_2}\right]H$.

[1]) Weil, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41** (1908) 4147.

[2]) Linke, Apotheker-Ztg. **26** (1911) 1083.

[3]) Merl, Zeitschr. f. anal. Chem. **45** (1906) 352.

[4]) Hopfgartner, Monatsh. f. Chem. **29** (1908) 689.

[5]) Weinland u. Herz, Ann. Chem. **400** (1913) 219.

2. Durch Erwärmen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure bildet sich der am Geruch (Gaultheriaöl) kenntliche Salicylsäuremethylester.

3. Man mischt 10 ccm Lösung mit 4—5 Tropfen 10%iger Kaliumnitritlösung, dann mit 4—5 Tropfen 50%iger Essigsäure, zuletzt mit einem Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung. Beim Erhitzen (wenn nötig ½ Minute kochen lassen oder längere Zeit ins siedende Wasserbad eintauchen) tritt eine rötliche Färbung auf, die bei größerem Gehalt an Salicylsäure in Blutrot übergeht (Phenol ebenso), Jorissen[1]).

4. Mit Ammoncarbonat und Wasserstoffperoxyd tritt eine kirschrote Färbung auf (Ridenour)[2]).

5. Schüttelt man eine schwach alkalische Salicylsäurelösung, die man mit p-Diazonitranilin versetzt hatte, mit Aether und diesen nach Abtrennung der wäßrigen Schicht mit Natronlauge, so färbt sich diese intensiv rot. Trennt man die rote Schicht ab und schüttelt den Aether mit Ammoniak, so färbt sich auch dieser rot (Riegler)[3]).

6. Vermischt man 0,4 ccm Methylglyoxalreagens mit 1—2 Tropfen einer 4%igen Bromkaliumlösung und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine rotviolette Färbung (Denigès)[4]).

Diazobenzolsulfosäure- und Alkali-Reaktion[5]): Gelb.

Liebermann-Reaktion: Gelb, mit Alkali orange.

Berthelot-Lex-Reaktion: Negativ.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Grünlichgelb.

Millon-Reaktion: Rot. Modifikation nach Lintner[6]): Man kocht die Lösung mit einigen Tropfen der 10%igen Merkurinitrat-

---

[1]) Jorissen, nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 43.

[2]) Ridenour, nach Chem. Zentralbl. **1899** II, 848.

[3]) p-Diazonitranilinlösung Riegler (Pharm. Zentralh. **41** [1900] 463): Man bringt in einen 250 ccm fassenden Meßkolben 2,5 g p-Nitranilin, 25 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure. Die durch Umschwenken entstehende Lösung verdünnt man mit 25 ccm destilliertem Wasser, schüttelt durch und fügt eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser hinzu. Nach sehr kurzer Zeit und wiederholtem Umschwenken des Kolbens wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtriert.

[4]) Methylglyoxalreagens Denigès (Rép. de Pharm. **1911**, Nr. 11, nach Pharm. Ztg. **56** (1911) 982): Man schüttelt die Lösung von 1 ccm Glyzerin in 120 ccm Wasser mit 0,6 ccm Brom bis zu dessen Lösung. Dann erhitzt man im kochenden Wasserbad etwa 20 Minuten und dann auf freier Flamme bis zur Entfernung des freien Broms und Konzentration auf 100 ccm. Nach dem Erkalten setzt man 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und destilliert 50 ccm ab. Das Destillat ist das Reagens ($CH_3 . CO . CHO$).

[5]) Zu obigen Reaktionen vgl. S. 235 ff.

[6]) Reagentien für die Lintnersche Reaktion (Zeitschr. f. angew. Chem.

lösung bis zu 2 Minuten, fügt 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu unter eventuellem Aufkochen und dann (unter Vermeidung eines Ueberschusses) tropfenweise Natriumnitritlösung. Beim Abkühlen nimmt die Färbung noch zu. Empfindlichkeit 1 : 500000.

Formaldehyd-Schwefelsäure: Roter Ring, umgeschüttelt rote Flüssigkeit und Abscheidung roter Flocken.

Vanillin-Salzsäure: Negativ.

Mischt man 2 Tropfen 5%ige Natriumsalicylatlösung mit 2 ccm Schwefelsäure, läßt abkühlen und gibt unter Schütteln 10%ige Natriumnitritlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit nacheinander orangegelb, orangerot, blutrot und endlich johannisbeerrot. Spektrum zwischen D und E ($\lambda = 552$) (Barral)[1].

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,55 : 1,75 (Bolland)[2]. 2. Die Kristalle, die aus alkalischer Lösung durch Salzsäure gefällt werden, bilden zunächst dünne Nadeln, dann dicke rechtwinklige Prismen mit schiefer Auslöschung, die auf Kosten der Nadeln zunehmen (Behrens)[3].

Die Trennung der Salicylsäure von nichtflüchtigen Verbindungen

wird im allgemeinen so erfolgen, daß man aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen destilliert und das Destillat mit Chloroform oder Aether ausschüttelt. Schüttelt man diese Lösungen mit verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt in der wäßrigen Schicht die Violettfärbung auf. Man wird indes zur genauen Identifizierung sich nicht mit dieser begnügen, sondern wird möglichst noch die Form der Kristalle und deren Schmelzpunkt, eventuell die eine oder andere der oben aufgeführten Reaktionen heranziehen.

In vielen Fällen wird es schon genügen, aus angesäuerter Lösung ohne vorherige Destillation auszuäthern[4].

---

13 [1900] 707): 1. Merkurinitrat. Man erhitzt 10 g Merkurinitrat mit 90 ccm Wasser nahe zum Kochen und setzt tropfenweise so viel reine Salpetersäure (1,4) hinzu, bis sich (Zerdrücken mit dem Glasstab) alles basische Salz löst, dann kühlt man ab und füllt auf 100 ccm auf. 2. Natriumnitrit 1%ige Lösung.

[1]) Barral (Bull. Soc. Chim. France [4] **11** [1912] 417; Chem. Zentralbl. **1912** I, 2073) hat noch andere Reaktionen der Salicylsäure veröffentlicht, die aber nicht sonderlich charakteristisch und außerdem entbehrlich sind.

[2]) Bolland, nach Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911) 170.

[3]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. Teil. IV, 80.

[4]) Stöcklin (nach Chem. Zentralbl. **1912**, II, 550) empfiehlt, die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit (1—10 ccm) mit Aethylidenchlorid mäßig zu schütteln, dann die obere Schicht zu dekantieren und das Aethylidenchlorid zweimal mit

Nachweis der Salicylsäure neben anderen Verbindungen.

a) Neben Benzoesäure.

Kann schon durch die Eisenchloridreaktion allein erfolgen, da deren Färbung, besonders wenn man vom etwa ausgeschiedenen Ferribenzoat abfiltriert, ohne weiteres zu erkennen ist.

Man kann auch die wäßrige Lösung mit Bromwasser versetzen, den Niederschlag (siehe S. 365) abfiltrieren, das Filtrat mit Natriumcarbonat übersättigen, konzentrieren und aus der angesäuerten Lösung die Benzoesäure mit Chloroform ausschütteln (Schaap) [1]).

Man kann außerdem die Salicylsäure in $(C_6H_2J_2O)_2$ überführen (siehe S. 365). Das Säuregemisch versetzt man mit Natriumcarbonatlösung, setzt zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung Jodjodkaliumlösung im Ueberschuß, erhitzt 1/2 Stunde auf dem Wasserbad und kocht dann noch 10 Minuten am Rückflußkühler. Das überschüssige Jod wird durch wenige Tropfen Natriumsulfit beseitigt. Aus dem angesäuerten Filtrat äthert man die Benzoesäure aus.

b) Neben Zimtsäure.

Es gilt im wesentlichen dasselbe wie das für den Nachweis neben Benzoesäure Gesagte.

c) In Salicylaldehyd und Salicylsäuremethylester.

Man schüttelt mit 500 Teilen Wasser und fügt zu 100 ccm der trüben Mischung 1 ccm 0,1%ige Eisenchloridlösung. Nach Zusatz von 5 ccm Chloroform bleibt die Färbung bestehen, wenn freie Salicylsäure vorhanden, im anderen Fall verschwindet sie (Schneegans und Gerock) [2]).

d) Neben Phenol.

1. Man stellt die Eisenchloridreaktion in weingeistiger Lösung an. Nur Salicylsäure gibt Violettfärbung.

2. Man macht mit Natriumcarbonat schwach alkalisch, entfernt das Phenol durch Destillation oder Ausäthern, säuert den Rückstand an und äthert die Salicylsäure aus.

e) In Salol u. dgl.

Man unterschichtet eine ätherische Lösung mit verdünnter Eisen-

---

Wasser nachzuwaschen. Dann wird die Aethylidenchlorlösung entweder direkt mit Eisenchlorid geprüft oder man läßt verdunsten und prüft den Rückstand nach Jorissen.

[1]) Schaap, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **32** (1893) 107.

[2]) Schneegans u. Gerock, Journ. d. Pharm. von Elsaß-Lothringen **1891**, 285.

chloridlösung. Bei Gegenwart von freier Salicylsäure entsteht alsbald ein violetter Ring.

f) Neben Maltol.

Maltol (siehe S. 96) gibt ebenfalls die Eisenchloridreaktion, dagegen nicht die Reaktion von Jorissen (Sherman)[1]. Salicylsäure läßt sich also vermittels letzterer von Maltol unterscheiden und neben ihm nachweisen.

Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln u. dgl.

Die Isolierung der Salicylsäure kann vielfach ebenso ausgeführt werden wie die der Benzoesäure (siehe S. 318).

1. In Flüssigkeiten. Verfahren von v. Genersich[2]. Die Flüssigkeit wird mit Phosphorsäure oder einer anderen nicht flüchtigen Säure versetzt, in einem Becherglase eingedampft und hierbei mit einem Uhrglas bedeckt, auf dessen der Flüssigkeit zugekehrten Seite ein mit verdünnter Eisenchloridlösung befeuchteter Streifen Filtrierpapier haftet. Empfindlichkeit 1 : 10000.

2. In Milch. a) Verfahren von Girard[3]. Eine auf 60° erwärmte Mischung von 100 ccm Milch und 100 ccm Wasser wird mit 8 Tropfen Essigsäure und ebensoviel einer Lösung von Merkurinitrat versetzt. Das nach Schütteln gewonnene Filtrat wird mit 50 ccm Aether ausgeschüttelt und in dessen Verdunstungsrückstand die Salicylsäure nachgewiesen.

b) Verfahren von Soxhlet-Süß[4]. Das durch Erwärmen mit Chlorcalcium und Filtrieren erhaltene Serum läßt man tropfenweise durch eine Schicht von Aether fallen, der die Salicylsäure aufnimmt.

c) Verfahren von G. Breustedt[5]. In einem mit angeschmolzener Kugel von etwa 20 ccm Inhalt versehenen großen Reagenzglas werden 10 ccm Milch mit 10 ccm rauchender Salzsäure bis zur Rotfärbung erhitzt; nach dem Abkühlen mischt man mit 20 ccm Aether, hebt den sich schnell absetzenden Aether ab, läßt diesen verdunsten und schüttelt das zurückbleibende Fett kräftig mit etwa 5 ccm heißem Wasser, filtriert sofort und prüft das Filtrat mit einigen Tropfen einer

---

[1] Sherman, nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 43; Sherman u. Groß, ebenda **1911** II, 1187.

[2] v. Genersich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **16** (1908) 209.

[3] Girard, Zeitschr. f. anal. Chem. **22** (1883) 277.

[4] Soxhlet-Süß, Pharm. Zentralh. **41** (1900) 437.

[5] G. Breustedt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2** (1899) 866.

1%igen Eisenchloridlösung (Empfindlichkeit ½ mg Salicylsäure in 10 ccm Milch).

d) Verfahren von Breustedt (mit Abänderungen von E. Philippe)[1]) siehe S. 318. Man kann den Aetherrückstand (ohne vorherige Sublimation) direkt in ein wenig Wasser lösen und die Lösung mit Eisenchlorid prüfen.

3. In Wein. a) Amtliches Verfahren[2]). „50 ccm Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Aether und Petroläther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Aether-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Aethergemisch auf dem Wasserbad und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Aether-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben gegebenen Vorschrift.

b) Verfahren von v. d. Heide und Jakob[3]). „50 ccm Wein versetzt man in einem Scheidetrichter mit 10 ccm 20%iger Schwefelsäure und 30 ccm Chloroform. Dann schwenkt man die Flüssigkeiten mit der Vorsicht durcheinander, daß sie nicht zu heftig emulgieren. Man läßt das Chloroform nebst der fast immer entstandenen Emulsion in einen zweiten Scheidetrichter ab. Gibt man jetzt einige Kubikzentimeter Alkohol hinzu und schüttelt durch, so läßt sich die Emulsion regelmäßig beseitigen. Nunmehr führt man das Chloroform in einen anderen Scheidetrichter über, wäscht es durch Schütteln mit 2—3 ccm Wasser und wiederholt das Ablassen und Waschen noch 1—2mal. Schließlich gibt man zu dem Chloroform im Scheidetrichter, ohne es also vorher zu verdampfen, 2—3 ccm Wasser, versetzt mit einigen Tropfen einer 0,05%igen Ferrichloridlösung und schüttelt kräftig durch. Salicylsäuregegenwart zeigt sich dann durch Violettfärbung der Wasserschicht an. Durch vorsichtige tropfenweise weitere Zugabe

---

[1]) E. Philippe, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **2** (1911) 377, 435.

[2]) Nach dem Beschlusse des Bundesrates vom 29. Juni 1901 zur Ausführung des Gesetzes betr. den Verkehr mit Wein usw.

[3]) v. d. Heide u. Jakob, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **19** (1909) 137.

von Ferrichlorid läßt sich die Violettfärbung bis zu einem Maximum treiben.

Handelt es sich um Nachweis kleinster Mengen Salicylsäure, so verfährt man folgendermaßen: Eine größere Menge Wein (mindestens 200 ccm) wird alkalisch gemacht und durch Eindampfen auf ein kleines Maß entgeistet. Man säuert an und äthert wiederholt aus. Die gesammelten ätherischen Auszüge durchschüttelt man mit wenig Lauge, macht den alkalischen Auszug stark schwefelsauer und treibt im Wasserdampfstrome die flüchtigen Säuren über. Das Destillat wird alkalisch gemacht, auf ein kleines Maß eingedampft, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Den ätherischen Auszug prüft man auf Salicylsäure.

4. In Fruchtsäften. a) Verfahren von E. Späth[1]). Man erhitzt die schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit zur Vertreibung des Weingeistes auf dem Dampfbad, säuert nach dem Erkalten an und schüttelt wiederholt mit einer Mischung von 3 Teilen leicht siedendem Petroläther und 2 Teilen Chloroform aus. Die Auszüge filtriert man, wäscht das Filter mit der erwähnten Mischung und ergänzt damit auf ein bestimmtes Volumen. Einen Teil (ca. 20 ccm) schüttelt man in einem Reagenzglas mit 1—2 Tropfen verdünnter Eisenchlorid- oder Eisenalaunlösung (1 : 100) und 2—3 ccm Wasser. Färbt sich die wäßrige Schicht nur schwach, so trennt man die Petroläther-Chloroformschicht ab und durchschüttelt die wäßrige Flüssigkeit mit einem weiteren Anteil der Ausschüttlungsflüssigkeit.

b) Nach W. Heintz und R. Limprich[2]) bringt man 25 g Saft oder Sirup in einem Mischzylinder von 250 ccm Inhalt auf 50 ccm, säuert mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an und schüttelt mit 100 ccm Petroläther kräftig durch. Dann gibt man 50 ccm Weingeist hinzu und läßt absitzen. 10 ccm der abgetrennten Petrolätherschicht werden mit 10 ccm 0,1%iger wäßriger Eisenchloridlösung durchschüttelt.

5. In Fetten. Vorschlag des Kaiserlichen Gesundheitsamtes[3]). „Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Volumprozent mit 2—3 Tropfen einer frisch bereiteten, 0,05%igen Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm des geschmolzenen Fettes hinzu und mischt die Flüssigkeiten durch andauerndes kräftiges Umschütteln. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schicht violett."

---

[1]) Späth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **4** (1901) 925.

[2]) W. Heintz u. R. Limprich, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1913) 706.

[3]) Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt Heft 2 (1912) 49.

6. In Fleisch. Amtliche Vorschrift. „50 g der fein zerkleinerten Fleischmasse werden in einem Becherglas mit 50 ccm einer 2%igen Natriumcarbonatlösung zu einem gleichmäßigen Brei gut durchgemischt und 1/2 Stunde lang kalt ausgelaugt. Alsdann setzt man das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas 1/2 Stunde lang unter zeitweiligem Umrühren in ein siedendes Wasserbad. Der noch warme Inhalt des Becherglases wird auf ein Gazetuch gebracht und abgepreßt. Die abgepreßte Flüssigkeit wird alsdann mit 5 g Chlornatrium versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtriert und das klare Filtrat im Schütteltrichter mit einem gleichen Raumteil einer aus gleichen Teilen Aether und Petroleumäther bestehenden Mischung kräftig ausgeschüttelt. Sollte hierbei eine Emulsionsbildung stattfinden, dann entfernt man zunächst die untere, klar abgeschiedene wäßrige Flüssigkeit und schüttelt die emulsionsartige Aetherschicht unter Zusatz von 5 g pulverisiertem Natriumchlorid nochmals mäßig durch, wobei nach einiger Zeit eine hinreichende Abscheidung der Aetherschicht stattfindet. Nachdem die ätherische Flüssigkeit zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen worden ist, wird sie durch ein trockenes Filter gegossen und in einer Porzellanschale unter Zusatz von 1 ccm Wasser bei mäßiger Wärme und mit Hilfe eines Luftstromes verdunstet. Der wäßrige Rückstand wird nach dem Erkalten mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten 0,05%igen Eisenchloridlösung versetzt. Eine deutliche Blauviolettfärbung zeigt Salicylsäure an."

Anhang: ***Asurol.*** Vielleicht eine Doppelverbindung von Natriumquecksilbersalicylat mit dem Natriumsalz der Amino-Oxyisobuttersäure. Leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid violett; mit Kupfersulfat Niederschlag; mit Schwefelammonium erst beim Erhitzen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

Erhitzt man Asurol mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Rotfärbung ein.

m-Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{COOH\ (3)}$. Mikroskopische Blättchen, die zu Warzen vereinigt sind. Smp. 200°. Unzersetzt sublimierbar. Löslich in ca. 100 Teilen Wasser. Die wäßrige Lösung gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

p-Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3 + H_2O = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{COOH\ (4)} + H_2O$. In den Früchten von Bignonia catalpa. Monokline Prismen, die wasserfrei bei 210° (213 bis 214°) schmelzen. Zerfällt erhitzt leicht in Phenol und CO_2. Löslich in 125 Teilen Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid gelben Niederschlag. Schwer löslich in Chloroform (Trennung von Salicylsäure) und Schwefelkohlenstoff (Trennung von Benzoesäure).

p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} OH\ (1) \\ . CH_2 . COOH\ (4) \end{array}$. Im Harn.

Nadeln (aus Wasser). Smp. 148°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Zerfällt, wenn mit Kalk geglüht, im p-Kresol- und Kohlensäure.

Mit Eisenchlorid schmutzigviolett. Mit Millons Reagens in der Wärme rot.

Melilotsäure (o-Oxyphenylpropionsäure)

$$C_9H_{10}O_3 = C_6H_4 < \begin{array}{ll} OH & (1) \\ CH_2 . CH_2 . COOH & (2) \end{array}.$$

Im Steinklee (*Melilotus officinalis*), zum Teil an Cumarin gebunden.

Prismen. Smp. 82—83°. Löslich in 20 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Geht beim Destillieren in das Anhydrid Hydrocumarin (siehe unten) über. Bei der Kalischmelze entstehen Salicylsäure und Essigsäure.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid vorübergehend bläulich.

Melilotin (Hydrocumarin, o-Oxyphenylpropionsäureanhydrid)

$$C_9H_8O_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} O\text{———} \\ . CH_2 . CH_2CO \end{array}.$$

Im Steinklee (Melilotus officinalis).

Smp. 25°. Sdp. 272°. Geht beim Kochen mit Wasser, in dem es unlöslich, allmählich in Melilotsäure über. Riecht cumarinähnlich.

p-Hydrocumarsäure (p-Oxyphenylpropionsäure)

$$C_9H_{10}O_3 = C_6H_4 < \begin{array}{ll} OH & (1) \\ CH_2CH_2COOH & (4) \end{array}.$$

Im Harn. Monokline Kristalle. Smp. 128—129°. Leicht löslich in heißem Wasser, Weingeist und Aether. Die Kalischmelze ergibt p-Oxybenzoesäure, Essigsäure und Phenol.

Mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung bläulich.

Protocatechusäure (3,4 Dioxybenzoesäure)

$$C_7H_6O_4 + H_2O = C_6H_3 \begin{array}{ll} OH & (3) \\ OH & (4) \\ COOH & (1) \end{array} + H_2O.$$

Monokline Nadeln oder Blätter. Smp. 199° (194°). Das Kristallwasser entweicht bei 105°. Löslich in ca. 50 Teilen Wasser von 14°, leichter löslich in heißem. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol (Trennung von anderen Säuren). Zerfällt beim Erhitzen in Brenzcatechin und CO_2. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid intensiv blaugrün; Zusatz von Soda bewirkt dann Umschlag zu dunkelrot. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Mit Bleiacetat tritt ein in Essigsäure löslicher Niederschlag auf.

Homogentisinsäure (Hydrochinonessigsäure)

$$C_8H_8O_4 = C_6H_3 \begin{array}{ll} OH & (2) \\ OH & (5) \\ CH_2 . COOH & (3) \end{array} + H_2O.$$

Im Alkaptonharn.

Große durchsichtige prismatische Kristalle. Smp. 146,5—147°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft von oben her grünlichbraun, beim Umschütteln dunkelbraun bis schwarz. Reduziert ammoniakalische Silberlösung rasch in der Kälte, alkalische Kupferlösung bei schwachem Erwärmen. In der wäßrigen Lösung entsteht durch Eisenchlorid rasch vorübergehende Blaufärbung.

Millons Reagens: In der Kälte citronengelber Niederschlag, beim Erwärmen hellrot.

Bleiacetat: Schwerlöslicher Niederschlag von $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Prismen.

Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht bei Gegenwart von NH_3 das Dibenzoylhomogentisinsäureamid

$$C_{22}H_{17}NO_5 = C_6H_3(OC_6H_5CO)_2CH_2 . CO . NH_2.$$

Smp. 204°.

Gallussäure, 3,4,5-Trioxybenzoesäure (1)

$$C_7H_6O_5 + H_2O = C_6H_2\begin{cases} OH & (3) \\ OH & (4) \\ OH & (5) \\ COOH & (1) \end{cases} + H_2O.$$

Im Pflanzenreich weit verbreitet.

Nadeln oder trikline Säulen, die bei 120° das Kristallwasser verlieren und bei 239—240° (200°) schmelzen. Bei weiterem Erhitzen erfolgt Zerfall in Pyrogallol und CO_2.

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_6H_2(OH)_3COOH} = \underset{\text{Pyrogallol.}}{C_6H_3(OH)_3} + CO_2$$

Löslich in 130 Teilen Wasser von 12,5°, in 3 Teilen siedendem; in 4,5 Teilen Weingeist. Ferner in Aceton und Essigäther, schwerer in Aether und sehr schwer in kaltem Chloroform (besser in siedendem) und Schwefelkohlenstoff.

Reduziert Fehlingsche Lösung und die Lösungen der Edelmetalle. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Natronlauge allmählich braunrot. Kalk- und Barytwasser rufen blauen oder blaugrünen Niederschlag hervor.

Eisenchlorid erzeugt blauschwarzen Niederschlag, der in überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löslich ist; mit oxydfreiem Ferrosulfat tritt keine Färbung ein. Bleiacetat gibt einen Niederschlag, der sich in Alkali löst; die Lösung färbt sich allmählich braunrot.

Erhitzt man Gallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 140°, so tritt infolge der Bildung von Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) $(OH)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$ rote oder rubinartige Färbung auf.

Gallussäure gibt mit Jod bei Gegenwart neutraler oder saurer Salze vorübergehend schön purpurrote Färbung [1]) (Nasse) [2]). Tannin und Pyrogallol verhalten sich ebenso. Auch wenn man mit Cyankaliumlösung schüttelt, tritt Rotfärbung auf (Young) [3]); sie verschwindet beim Stehen und kommt beim Schütteln wieder.

Wird durch Gelatine bei gleichzeitiger Gegenwart von Kochsalz gefällt, durch Gelatine allein nicht (Gorter) [4]).

Reaktion von Böttinger [5]): Man erhitzt mit der doppelten Menge Phenylhydrazin einige Minuten auf 100° C, gibt dann wenig Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden; 1—2 Tropfen dieser Flüssigkeit gibt man dann in ein Becherglas, das mit Natronlauge alkalisiertes Wasser enthält. Gelbe bis orangegelbe Färbung.

Berthelot-Lex-Reaktion [6]): Auf Zusatz von Hypochlorit zu der ammoniakalischen Lösung entsteht intensiv grüne Färbung, die beim Erhitzen allmählich unter Abscheidung brauner Flocken verschwindet.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Negativ.

Millon-Reaktion: Keine Rotfärbung, auch nicht in der Wärme.

Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion: Roter Ring, umgeschüttelt rote Flüssigkeit.

Vanillin-Salzsäure-Reaktion: Negativ, auch beim Erwärmen.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,49; 1,69 (Bolland) [7]). 2. Versetzt man die Lösung von Bleigallat in verdünnter Essigsäure mit Bariumacetat, so entstehen beim Aufkochen neben gelben Kügelchen farblose Stäbchen von 20 μ, mit Zinkacetat farblose Nadeln, die auch die gelben Kügelchen umhüllen, und schiefwinklige Kreuze von 30—40 μ (Behrens) [8]).

---

[1]) Spuren von Alkali (Leitungswasser) bewirken danach rotviolette Färbung (Gerbsäure ebenso), O. Schewket, l. c. (siehe S. 258 Anm. 1).

[2]) Nasse, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17** (1884) 1166.

[3]) Young, Zeitschr. f. anal. Chem. **23** (1884) 227.

[4]) Gorter, Ann. Chem. **358** (1907) 342.

[5]) Böttinger, Ann. d. Chem. **256** (1890) 341.

[6]) Zu den Reaktionen vgl. S. 235 ff.

[7]) Bolland, nach Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911) 172.

[8]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse. Org. T. IV, 87.

Unterschiede zwischen Gallussäure und Pyrogallol.

	Pyrogallol	Gallussäure
Formaldehyd-Salzsäure	Rotfärbung bereits in der Kälte oder bei ganz gelindem Erwärmen	Rotfärbung erst bei starkem Erhitzen
Baryt- oder Kalkwasser	Vorübergehend violett	Bleibender blauer oder blaugrüner Niederschlag
Natronlauge	Rasch dunkelbraun	Braunrot
Vanillin-Salzsäure	Rotfärbung	Negativ
Mit Millons Reagens erhitzt	Rot	Gelb
Berthelot-Lex-Reaktion (in der Kälte)	Violett	Grün
Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure	Braunrot	Rubinrot

Der Nachweis der Gallussäure neben anderen Verbindungen wird vorteilhaft durch eine Trennung eingeleitet. Man kann z. B. erst aus angesäuerter Lösung ausäthern und den Rückstand dann aus siedendem Chloroform kristallisieren. Auch vorherige Abtrennung der Gallussäure mit Bleiacetat kommt in Betracht. Wichtig ist, daß Gallussäure durch ihre relativ schwere Löslichkeit in Wasser von vielen anderen Verbindungen getrennt werden kann.

Trennung von Pyrogallol und Gallussäure.

Man behandelt mit kaltem Wasser, in dem Pyrogallol leicht, Gallussäure schwer löslich ist; auch in Aether ist Pyrogallol beträchtlich leichter löslich als Gallussäure.

Trennung von Salicylsäure und Gallussäure.

Man bringt mit kaltem Chloroform die Salicylsäure oder mit kaltem Wasser die Gallussäure in Lösung. Durch Umkristallisieren der trockenen Gallussäure aus Chloroform ist sie leicht weiter zu reinigen.

Gallusgerbsäure (Tannin, Acidum tannicum).

In den kleinasiatischen und chinesisch-japanischen Galläpfeln, Knoppern, Myrobalanen, Sumach u. v. a.

Das Tannin ist ein Gemisch von Esterverbindungen der Glykose und Gallussäure (K. Feist und H. Hann)[1] [3]).

Eigenschaften des käuflichen Präparates. Amorphe[2]), je nach der Darstellung fast farblose oder braun gefärbte Masse, die in verschiedene Form gebracht sein kann. Geschmack stark zusammenziehend. Erhitzt zersetzt sie sich, wobei unter anderem Pyrogallol entsteht. In wäßriger Lösung rechtsdrehend.

Löslich in etwa gleichen Teilen Wasser, 2 Teilen 90%igem Weingeist, schwerer in Essigäther und in wasser- oder weingeisthaltigem Aether. Unlöslich in absolutem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren findet Aufspaltung statt, wobei unter anderem Gallussäure und wenig Glykose entstehen[3]).

Reduziert Edelmetalle und beim Erwärmen Fehlingsche Lösung.

Die Gerbsäure fällt aus der wäßrigen Lösung durch Mineralsäuren und viele Salze (z. B. Natrium- und Kaliumchlorid, Kaliumacetat, nicht durch Kaliumnitrat oder Natriumsulfat).

Eisenchlorid gibt schwarzblauen Niederschlag oder, bei geringerer Konzentration, blaue Farbe (Empfindlichkeit 1 : 30000).

Mit Kalilauge tritt allmähliche Rotfärbung ein (Empfindlichkeit 1 : 100000); Barytwasser erzeugt grüne Fällung.

Mit Gelatine, Eiweiß und Alkaloiden bildet Gerbsäure schwer lösliche Verbindungen; auch mit Brechweinstein[4]) tritt Fällung ein.

Bleiacetat erzeugt einen Niederschlag, der in Essigsäure farblos, in Natronlauge unter allmählich von oben eintretender Rotfärbung löslich ist.

Niederschläge treten ferner ein mit ammoniakalischem Kupfer- oder Nickelsulfat, mit Braemers Reagens[5]) (gelb), Kaliumbichromat (braun), löslichen Vanadaten (blauschwarz).

---

[1]) K. Feist und H. Hann, Archiv d. Pharm. **251** (1913) 526.

[2]) Aus den türkischen Galläpfeln kann eine kristallisierte Gallusgerbsäure (Glykogallussäure) dargestellt werden. (K. Feist.)

[3]) Das Tannin aus chinesischen Zackengallen ist (oder enthält) vermutlich Penta(-Digalloyl-)glykose. Vgl. E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **46** (1913) 3281.

[4]) A. Sanin (Chem. Zentralbl. **1910** I, 423) empfiehlt zum Nachweis des Tannins in wäßriger Lösung eine Lösung von 20 g Brechweinstein, 20 g Chlornatrium, 40 g Natriumacetat und 5 g Natriumbitartrat in 100 ccm Wasser. Empfindlichkeit 0,0004 g 80%igen Tannins in 1 Liter Wasser. Gallussäure wird nicht gefällt.

[5]) 10 g Natriumwolframat, 20 g Natriumacetat mit Wasser zu 100 ccm gelöst.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Gerbsäure mit n/100-Jodlösung, so tritt Rotfärbung auf (Grießmayer)[1]), Gallussäure ebenso.

Versetzt man eine Lösung von 0,01 g Gerbsäure in 3 ccm Wasser mit 3 Tropfen 20%iger weingeistiger Thymollösung und versetzt mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Rotfärbung auf (Kohlenhydratreaktion auf den Glykoserest) (Saul)[2]).

Böttingersche Reaktion (siehe S. 375): Blau, allmählich in Gelb übergehend.

Unterschiede von Gallusgerbsäure und Gallussäure.

	Gallussäure	Gallusgerbsäure
Leim, Eiweiß, Alkaloide	—	Fällung
Ammoniakalisches Nickel- oder Kupfersulfat	—	Fällung
Chlorammonium + Ammoniak (am besten als Schichtprobe)	Rotfärbung	Weißer, rasch rötlichbraun werdender Niederschlag
Schütteln mit Cyankaliumlösung	Rotfärbung	—
Mit Thymol + konzentrierter Schwefelsäure	Höchstens schwache Rosafärbung	Rotfärbung
Böttingers Reaktion	Gelb bis orange	Blau, allmählich in Gelb übergehend

Nachweis der Gallusgerbsäure neben anderen Verbindungen.

Kann durch die charakteristischen Fällungen mit Gelatine, Eiweiß oder Alkaloiden im Verein mit der Eisenchloridreaktion erfolgen. Auch die Fällungen mit Kaliumbichromat u. dgl. sind charakteristisch, wenn, wie auch bei den vorhergehenden Reaktionen, keine anderen sich analog verhaltenden Gerbstoffe vorhanden sind. Will man die Gerbsäure vor Anstellung der Reaktionen abtrennen, so kann man die warme Lösung mit Bleicarbonat behandeln und den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzen. (Auch Zinkcarbonat oder Zinkoxyd läßt sich zur Abtrennung der Gerbsäure verwenden.) Ueber Trennung vermittels des Kaliumsalzes siehe S. 379.

---

[1]) Grießmayer, Zeitschr. f. anal. Chem. **11** (1872) 43.

[2]) Saul, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 103.

Trennung von Gallusgerbsäure und Gallussäure.

1. Man rührt Gerbsäure mit gleichen Teilen Wasser an, überschichtet mit Essigäther und versetzt unter Umrühren mit soviel 2-n-Natronlauge, daß die Flüssigkeit gegen rotes Lackmuspapier eben deutlich alkalisch reagiert (die nötige Menge ermittelt man am besten mit einer kleinen Menge im Vorversuch). Die Lösung wird dann rasch wiederholt mit frisch destilliertem Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten, die Gerbsäure enthaltenden Auszüge 3—4mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, dann unter vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz eingedampft usw. (E. Fischer)[1]).

2. Eine auf 0 ^{0} abgekühlte Lösung von Gerbsäure in 4 Teilen Wasser wird unter gutem Rühren mit soviel n-Kalilauge in dünnem Strahl versetzt, daß die Flüssigkeit eben blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Der so entstehende Niederschlag (Kaliumtannat) wird abgesaugt, abgepreßt, in ungefähr ebensoviel warmem Wasser gelöst, als die ursprüngliche Menge der Gerbsäure betrug und dann durch Abkühlen auf 0 ^{0} wieder zur Ausfällung gebracht. Der abermals filtrierte und abgepreßte Niederschlag wird im Scheidetrichter mit n-Schwefelsäure übergossen und mit Essigäther die Gerbsäure aufgenommen (Berzelius, E. Fischer)[2]).

3. Auch durch die Fällung mit Leim und Eiweiß kann die Gerbsäure abgetrennt werden.

Derivate und Verwandte der Gallusgerbsäure.

Tannigen (acetyliertes Tannin). Gelblichweißes, geschmackloses Pulver. Smp. 187—190 ^{0}. Erweicht unter Wasser erwärmt bei 50 ^{0}. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. In kalter Natronlauge mit brauner, allmählich dunkler werdender Farbe löslich. Löst sich auch in Soda- und Boraxlösung.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich bei gelindem Erwärmen grün; auf Zusatz von Weingeist und stärkeres Erhitzen tritt der Geruch nach Essigäther auf. In einer Anschüttlung von Tannigen mit Wasser färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid die Tannigenpartikelchen blau. Eine Anschüttlung von Tannigen mit Bleiacetatlösung färbt sich mit Natronlauge rosarot.

Tannoform (Methylenditannin).

Weißlich-bräunliches Pulver. Smp. ca. 230 ^{0} (unter Zersetzung).

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 45 (1912) 919.

[2]) Berzelius, Jahresber. d. Chem. 7 (1827) 250; E. Fischer, l. c.

Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist u. dgl., leicht in Natronlauge (mit roter Farbe).

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung, mit Kaliumbichromat braune Trübung. Unterschichtet man die wäßrige Anschüttlung von Tannoform mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsstelle eine blaugrüne Zone.

Tannopin (Tannon). Kondensationsprodukt von Tannin und Hexamethylentetramin. Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in Alkalien.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spaltet es Formaldehyd, mit Natronlauge Ammoniak ab.

Tannalbin. Verbindung von Gerbsäure und Eiweiß. Bräunliches Pulver. Schwer in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung, mit Kaliumbichromat braunen Niederschlag. Mit Natronlauge und Bleiacetat Rosafärbung. Erhitzt man mit Natronlauge zum Sieden und übersättigt dann mit Salzsäure, so tritt Schwefelwasserstoff auf.

Ellagsäure (Gallogen, Jambulol) $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. In vielen Gerbmateralien wie Myrobalanen, Algarobillafrüchten, Dividivischoten und anderen, auch in Himbeeren und Bezoarsteinen.

Hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das bei 100^0 das Kristallwasser verliert. Kaum löslich in Wasser und Weingeist. In Aetzalkalien mit stark gelber Farbe löslich, die durch die Luft allmählich blutrot wird. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelblau.

Die Lösung von Ellagsäure in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure wird rasch blutrot, dann auf Zusatz von Wasser rosa.

Chebulinsäure (Eutannin) $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$. In den Myrobalanen.

Weiße Nadeln (aus Wasser). Die bei 100^0 getrocknete Substanz zersetzt sich bei 234^0 ohne zu schmelzen. Löslich bei ca. 18^0 in 1479 Teilen Wasser, 110 Teilen Aether, 26 Teilen Essigäther, leicht in absolutem Alkohol und Aceton, unlöslich in kaltem Benzol.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +$ ca. 60^0 (in absolut-alkoholischer Lösung). Geschmack schwach süßlich. Reaktion sauer. Einbasische Säure.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid blaue Fällung, mit Bleiacetat gelblichweißen, mit Barytwasser grünen Niederschlag.

Gelatine- und Chininlösung geben weiße Niederschläge, alkalische Kupferlösung eine gelatinöse Fällung, nach längerem Kochen Reduktion.

Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergibt Gallussäure.

Anhang.

Cyclogallipharsäure $C_{21}H_{36}O_3 = C_{20}H_{34}(OH).COOH$. In den Galläpfeln. Glänzende, fettig anzufühlende Bündel und Schuppen kleiner Prismen. Smp. 89°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl., auch in Petroläther.

Die weingeistige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid blauviolett. Mit demselben Reagens gibt die neutralisierte wäßrige Lösung der Säure einen blauen, in Weingeist blauviolett löslichen Niederschlag.

II. Phenolsäuren mit ungesättigter Seitenkette.

Cumarsäure (o-Oxyzimtsäure)

$$C_9H_8O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH:CH.COOH \end{matrix}$$

Im Steinklee und den Blättern von Angraecum fragrans.

Nadeln. Smp. bei langsamem Erhitzen 202°, bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 207—208°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimierbar. In Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich; unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in absolutem Aether löslich.

Cumarsäure löst sich in Alkalien zu einer gelblichen Flüssigkeit, die im reflektierten Licht grün fluoresziert.

Schwer löslich sind die Salze des Eisens, Zinks und Silbers.

Cumarin (Cumarsäureanhydrid) $C_9H_6O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O—CO \\ \quad | \\ \diagdown CH:CH \end{matrix}$.

In Tonkabohnen, Waldmeister und vielen anderen Pflanzen.

Rhombische, angenehm riechende Prismen. Smp. 67°. Sdp. 290 bis 290,5°. Sublimierbar. Löslich mit neutraler Reaktion in 400 Teilen kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht in Aether und Weingeist, Chloroform, Aceton, Petroläther, ferner in Kali- und Natronlauge beim Erwärmen mit gelblicher Farbe. Bildet mit konzentrierter Kalilauge gekocht nach einiger Zeit Cumarsäure, kenntlich an der grünen Fluoreszenz der Lösung (siehe oben). Kalischmelze liefert (wie auch bei Cumarsäure) Salicylsäure und Essigsäure.

Trennung von Vanillin vermittels des Natriumsulfitverfahrens (siehe S. 301), da Cumarin wie Zimtsäure mit Sulfit reagiert.

M i k r o c h e m i e: Das durch wiederholtes Abdampfen mit wein-

geistiger Natronlauge entstandene Cumarat bildet mit Thallonitrat schwefelgelbe Prismen, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung rhombische Kriställchen als gekrümmte Kreuze gibt (Behrens). Mit Chlorzinkjod erfolgt nach Tröpfchenbildung rasch Ausscheidung von sehr langen zarten, hin und her gebogenen, schmutzig bräunlich-violetten Kristallfäden, die sich zu Büscheln vereinigen. Auch lange dünne Nadeln und strahlig angeordnete dünne Plättchen können auftreten (Senft)[1].

Kaffeesäure (3,4-Dioxyzimtsäure)

$$C_9H_8O_4 = C_6H_3 \begin{cases} OH\ (4) \\ OH\ (3) \\ CH:CH.COOH\ (1) \end{cases}.$$

Im Pflanzenreich verbreitet, wohl meist als Zersetzungsprodukt der Chlorogensäure (siehe S. 383).

Gelbliche monokline Prismen und Blättchen. Kristallisiert aus konzentrierter Lösung ohne Kristallwasser, aus verdünnter mit 1 Mol. Smp. 209° (wasserfrei) (213°). Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid grün, auf Zusatz von Soda geht die Farbe über Blau in Rotviolett über.

Reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung.

Trennung von Protocatechusäure vermittels des Natriumsulfitverfahrens (siehe S. 301).

Umbelliferon (Oxycumarin, 2,4-Dioxyzimtsäureanhydrid)

$$C_9H_6O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH & (2) \\ O\text{———}\rvert & (4) \\ CH:CH.CO & (1) \end{cases}.$$

In Galbanum und Sagapen.

Nadeln. Smp. 225° (223—224°). Kaum löslich in kaltem, doch in 100 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether. Unzersetzt sublimierbar.

Die wäßrige oder alkalische Lösung zeigt starke blaue Fluoreszenz.

Reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung, nicht Fehlingsche Lösung.

Aesculetin (4,5-Dioxycumarin)

$$C_9H_6O_4 + H_2O = C_6H_2 \begin{cases} O\ (2)\text{———} \\ OH\ (4) \\ OH\ (5) \\ CH:CH.CO\ (1) \end{cases} + H_2O.$$

[1]) Senft, nach O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie (1913) S. 214.

Bitter schmeckende, oberhalb 270° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich, sehr schwer in Aether, leicht in siedendem Weingeist. Bildet mit Aetzalkalien gelbe Lösung, mit Ammoniak rote, allmählich blau werdende Flüssigkeit.

Reduziert in der Hitze alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung.

Die wäßrige, nur wenig fluoreszierende Lösung wird mit Eisenchlorid grün.

Daphnetin (3,4-Dioxycumarin) $C_9H_6O_4$.

Gelbliche Prismen. Smp. 253—256° unter Zersetzung. Sublimierbar. Leicht löslich in siedendem Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid grün, dann auf Zusatz von Soda violett. Reduziert alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung.

Chlorogensäure $C_{32}H_{38}O_{19}$. Im Kaffee und vielen Pflanzen.

Büschel von Kristallnadeln. Smp. 207—208°. Löslich in etwa 25 Teilen Wasser, leicht in Weingeist und Aceton, sehr wenig in Essigäther, nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Geschmack adstringierend, schwach sauer. Linksdrehend; $[\alpha]_D - 33{,}1°$ (Gorter)[1].

Reduziert Silbernitrat beim Erhitzen, dagegen Fehlingsche Lösung nur schwach.

Die Lösung wird mit Eisenchlorid grasgrün. Die Farbe schlägt durch Soda in Blau und Rotviolett um.

Mit Kalilauge gelbrot, allmählich nachdunkelnd. Die Chlorogensäure zerfällt unter dem Einfluß von Alkalien in Kaffeesäure und Chinasäure.

$$\underset{\text{Chlorogensäure}}{C_{32}H_{38}O_{19}} + H_2O = \underset{\text{Kaffeesäure}}{2\,C_9H_8O_4} + \underset{\text{Chinasäure.}}{2\,C_7H_{12}O_6}$$

Ammoniak ruft zunächst Gelbfärbung hervor, später tritt Grünfärbung ein.

Die weingeistige Lösung der Säure gibt mit weingeistiger Kali- oder Natronlauge intensiv gelben Niederschlag.

Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure hinterbleibt ein violetter Rückstand.

Erhitzt man mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so tritt der Geruch nach Chinon auf.

---

[1]) Gorter, Ann. Chem. 358 (1907) 327.

Zusammenschmelzen mit Zinkchlorid gibt blutrote bis dunkelrote Schmelze. Wird durch Gelatine bei gleichzeitiger Gegenwart von Kochsalz gefällt, durch Gelatine allein nicht.

Bleiacetat gibt gelbe Fällung von basisch chlorogensaurem Blei, Uranylacetat in verdünnten Lösungen rotbraune Färbung, in konzentrierteren Niederschlag.

Nachweis der Chlorogensäure (auch in Pflanzen) nach Gorter[1]): Man kocht eine Stunde lang mit einer verdünnten Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure, 4 Teile Wasser). Die entstehende rotviolette, blau fluoreszierende Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird erst mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser geschüttelt und zuletzt mit Eisenchlorid (1 Tropfen 5%ige Lösung + 4 ccm Wasser) versetzt. Die wäßrige Schicht färbt sich nach 1—2 Minuten violett. Empfindlichkeit: 2 mg Chlorogensäure.

III. Aromatische Alkoholsäuren.

Da die Hydroxylgruppe in der aliphatischen Seitenkette liegt, so entspricht ihr Verhalten (soweit nicht der aromatische Kern in Betracht kommt) dem der aliphatischen Oxysäuren. Sie geben also nicht die Reaktionen der Phenole.

Mandelsäure (Phenylglykolsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5CHOH.COOH$. Rhombische Tafeln, die in Wasser, Weingeist, Aether und siedendem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich sind. Smp. der inaktiven Form 118°, der aktiven Formen 132,8°.

Durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht Benzoylameisensäure $C_6H_5COCOOH$, die man durch Phenylhydrazin und andere Ketonreagentien nachweisen kann.

Mit Silbernitrat entsteht ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser in langen Tafeln kristallisiert.

Tropasäure (α-Phenylhydracrylsäure)

$$C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \, . \, CH{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2OH}{COOH}} \, .$$

Kristalle. Smp. 117—118° (inaktiv). Löslich in 50 Teilen Wasser.

---

[1]) Gorter, Arch. d. Pharm. 247 (1909) 187.

Anhang.

Laktone.

Innere Anhydride von Oxysäuren, von denen besonders die γ- und δ-Oxysäuren zur Laktonbildung neigen. Es sind neutrale, flüssige oder feste, meist unzersetzt destillierende Körper, löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Die in Wasser leicht löslichen können durch Alkalicarbonat abgeschieden werden.

Die Laktone zeigen viele Additionsreaktionen. Durch Kochen der wäßrigen Lösung addieren sie Wasser (die δ-Laktone teilweise schon in der Kälte), indem sie in die zugehörigen Oxysäuren übergehen. Rascher erfolgt dieser Uebergang durch fixe Alkalien. Ammoniak bildet Aminosäuren, Bromwasserstoff bromierte Säuren.

γ-***Butyrolakton*** $C_4H_6O_2 = C_3H_6\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ O\end{matrix}\right.$. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 203,5 bis 204° (i. D.), 206° (korr.). Spez. Gew. 1,1286 $\left(\frac{15}{0}\right)$. Mischbar mit Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Reduziert Silberlösung unter Spiegelbildung. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydiert.

γ-***Valerolakton*** $C_5H_8O_2 = C_4H_8\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ O\end{matrix}\right.$. Im Holzessig. Produkt der trockenen Destillation der Cellulose.

Farblose Flüssigkeit. Sdp. 206—207°. Mit Wasser in jedem Verhältnis zu neutraler Flüssigkeit mischbar. Gibt mit Baryt- oder Kalkwasser am Rückflußkühler erhitzt die Salze der γ-Oxyvaleriansäure. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ergibt Bernsteinsäure.

Stearolakton $C_{18}H_{34}O_2 = C_{14}H_{29}.CH.(CH_2)_2CO$ (CH und CO über O verbunden). Im Destillationsstearin. Gekrümmte Nadeln. Smp. 51,2°. Fast unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Petroläther löslich. Geht durch Alkalien in γ-Oxystearinate über.

α-***Glykoheptonsäurelakton*** (Hediosit) $C_7H_{12}O_7$. Glänzende trimetrische Kristalle. Smp. 145—148°. Geschmack süß. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich. Linksdrehend. $[\alpha]_D = -52,5°$ (c = 10).

Die freie α-Glykoheptonsäure liefert ein Phenylhydrazid $C_7H_{13}O_7.N_2H_2C_6H_5$, Prismen vom Smp. 171°, und ein Bromphenylhydrazid $C_{13}H_{19}BrN_2O_7$, Nadeln vom Smp. 180—182°.

Aldehydsäuren.

Da die Aldehydsäuren außer der Carboxylgruppe die Aldehydgruppe enthalten, so geben sie die Reaktionen der Aldehyde (vgl. S. 106). Auch die Osazonbildung tritt bei geeignet gebauten Oxyaldehydsäuren ein.

Glyoxalsäure (Aethanalsäure)

$$C_2H_2O_3 + H_2O = CHO.COOH + H_2O \text{ oder } CH(OH)_2.COOH.$$

Im Pflanzenreich weit verbreitet, auch in der Zuckerrübe; häufige Verunreinigung der Essigsäure.

Schwer zu rhombischen Prismen kristallisierende sirupdicke Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Phenylhydrazon $C_8H_8N_2O_2 = CH : (N . NH . C_6H_5)COOH$. Gelbe Nadeln. Smp. 143—145°. (Aus wäßriger Lösung durch essigsaures Phenylhydrazin.) Löslich unter anderem in Alkali, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Eisessig.

Glyoxalsäure reduziert neutrale Silberlösung schon bei gelindem Erwärmen. Sie gibt mit überschüssigem Kalkwasser ein unlösliches basisches Salz $(C_4H_5O_8)_2Ca_3$. Auch das neutrale Calciumsalz

$$(C_2H_3O_3)_2Ca + 2\,H_2O$$

ist schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalkwasser entsteht Calciumoxalat, da Glyoxalsäure unter Oxalsäurebildung zersetzt wird.

Reaktionen:

1. Eine wäßrige Lösung, die Glyoxalsäure und einen tryptophanhaltigen Körper (Eiweiß, Pepton u. dgl.) oder Tryptophan selbst enthält, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet einen violetten Ring und beim Umschütteln eine rotviolett gefärbte Flüssigkeit. (Glyoxalsäure ist die Substanz, die als Verunreinigung der Essigsäure die Reaktion von Adamkiewicz auf Eiweiß [siehe S. 903] gibt.)

2. Versetzt man 1—2 ccm einer Lösung (noch mit weniger als $^1/_{1000}$ n) mit einer Messerspitze Naphthoresorzin und etwa 5 ccm rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden, verdünnt nach dem Erkalten mit etwas Wasser und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser einen violetten bis tiefroten Farbstoff auf (C. Neuberg)[1].

3. Eine mit 0,1%iger Indollösung versetzte Glyoxalsäurelösung wird auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet. Roter Ring (Empfindlichkeit 1 : 20 000). Allantoin ebenso (Eppinger)[2]. Nimmt man statt Indol Skatol, dann wird der Ring grünlich, später rotviolett.

4. Dampft man Glyoxalsäure mit konzentrierter Salzsäure und Harnstoff ein, so hinterbleibt Allantoin (siehe S. 507), das aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann (Böttinger)[3].

5. Das Filtrat, das man erhält, wenn man glyoxalsaures Calcium mit Anilinoxalat versetzt und abfiltriert, bildet bei gelindem Kochen

---

[1]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **23** (1910) 148; **24** (1910) 436.

[2]) Eppinger, Hofmeisters Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie **6** (1905) 495; Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 270.

[3]) Böttinger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11** (1878) 1783.

oder längerem Stehen einen hellorangefarbigen Niederschlag (Duppa-Perkin)[1]).

Mikrochemie: Brauchbar: das Phenylhydrazon und das Calciumsalz, rechtwinklige Prismen mit gerader Auslöschung, die man aus verdünnter Lösung des Alkalisalzes durch Zusatz von Calciumacetat erhalten kann (Behrens).

Unterscheidung zwischen Glyoxalsäure und Formaldehyd (E. Baur)[2]).

1. Glyoxalsäure gibt Farbenreaktion mit Naphthoresorzin (siehe S. 386), Formaldehyd nicht.

2. Bei der Hehnerschen Reaktion des Formaldehyds (siehe S. 118) gibt nur dieser eine violette Färbung; mit verdünnten Glyoxalsäurelösungen tritt eine fleischfarbene oder mißfarbig rötlichviolette Färbung auf.

Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7 = CHO(CHOH)_4COOH$. In Form von Verbindungen (gepaarte Glykuronsäure) im Purree oder Indischgelb und im Harn; Spaltungsprodukt des Glycyrrhizins und Skutellarins.

Sirup, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Geht beim Stehen oder Erhitzen teilweise in das Anhydrid Glykuron (ein Lakton) $C_6H_8O_6$, Smp. 175—178°, über. Letzteres bildet monokline Kristalle, die in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich sind. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 19{,}25°$ (in 8—14%iger Lösung).

Auch Glykuronsäure selbst dreht nach rechts. Reduziert alkalische Kupferlösung.

Glykuronsäure gibt durch Oxydation mit Salpetersäure oder Bromwasser d-Zuckersäure (siehe S. 353), beim Erhitzen mit Salzsäure Furfurol. Glykuronsäure gibt in konzentrierter Lösung mit überschüssigem Barytwasser Niederschlag eines basischen Salzes $C_6H_8O_7Ba$, sie wird nicht gefällt durch Bleiacetat, wohl aber durch Bleiessig. Leicht kristallisiert das Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_{10}O_7$. Nadeln. Smp. 204°. $[\alpha]_D = + 138{,}6°$ (c = 2).

Von der Glykuronsäure und mehr noch von ihrem Anhydrid sind eine große Anzahl von Verbindungen mit Aldehydreagentien bekannt, zu deren Gewinnung man unter Anwendung reinen Ausgangsmaterials ganz bestimmte Bedingungen einhalten muß. Beschrieben seien des-

[1]) Duppa-Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19** (1886) 595.

[2]) E. Baur, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **46** (1913) 856.

halb nur das Phenylosazon und die Verbindung mit p-Bromphenylhydrazin.

Glykuronsäure-phenylosazon $C_{18}H_{20}N_4O_5 = COOH . (CHOH)_3 . C : N . NH . C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_5$. Durch Einwirkung von 1 Mol. Glykuron auf eine Lösung von 3 Mol. Phenylhydrazin in Essigsäure bei 40°. Nadeln. Smp. 200—202°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Aether. Linksdrehend.

Verbindung der Glykuronsäure mit p-Bromphenylhydrazin $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$. Man erhält sie, indem man eine vorher zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g reinstem p-Bromphenylhydrazinhydrochlorid und 6 g Natriumacetat zu einer Lösung von 2 g Glykuronsäure in 250 ccm Wasser gibt und auf dem Dampfbad erwärmt, bis sich nach 5—10 Minuten hellgelbe Nadeln abzuscheiden beginnen. Saugt man den nach der Abkühlung erhaltenen Niederschlag ab und erhitzt das Filtrat von neuem, so erhält man nochmals Kristalle und kann dies mehrmals wiederholen (Neuberg)[1].

Die Kristalle selbst werden mit kaltem Weingeist abgewaschen und aus siedendem 60%igem Weingeist umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Smp. 236° (bei raschem Erhitzen). In Wasser, Weingeist und Benzol schwer löslich. Die weingeistige Lösung dreht nach links.

Farbenreaktionen.

1. Glykuronsäure gibt die Farbenreaktionen der Pentosen, also die Phlorogluzin- und die Orzinreaktion (siehe S. 180).

2. Naphthoresorzinreaktion von B. Tollens[2]. 10 ccm Glykuronsäurelösung, gleichviel rauchende Salzsäure und 1 ccm 1%ige weingeistige Lösung von Naphthoresorzin erhitzt man, läßt 1 Minute sieden, kühlt ab und schüttelt mit Aether aus. Dieser färbt sich blau oder violett und zeigt ein Absorptionsband in D (bei Gegenwart von Pentosen und Abwesenheit von Glykuronsäure färbt sich der Aether nicht). Nach Neuberg und Saneyoshi[3]) nimmt man besser festes Naphthoresorzin (ca. 0,01 g), kühlt nach dem Erhitzen auf ca. 50° ab und schüttelt mit Benzol aus. Nach dieser Methode können auch Osazongemische untersucht werden. Man löst die Osazone bei Zimmertemperatur in 4 ccm rauchender Salzsäure, verdünnt mit ebensoviel Wasser, kocht auf, setzt dann das Naphthoresorzin hinzu und erwärmt noch ½ Minute. Man läßt dann langsam auf 50° abkühlen und schüttelt dann mit Benzol aus.

---

[1]) Neuberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **33** (1900) 3315.
[2]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41** (1908) 1783.
[3]) Neuberg u. Saneyoshi, Biochem. Zeitschr. **36** (1911) 56.

Nach Mandel und Neuberg[1]) ist die Tollenssche Reaktion nicht für Glykuronsäure charakteristisch, sondern tritt mit fast allen Säuren ein, die die Gruppierung COH . COOH oder . . CO . COOH im Molekül enthalten. Auch wird die Reaktion durch viele Substanzen, welche das Naphthoresorzin wegfangen, gestört, so besonders durch Carbonylverbindungen und Kohlenhydrate. In solchen Fällen ist Zusatz von mehr Naphthoresorzin erforderlich.

Gepaarte Glykuronsäuren,

wie sie im Harn vorkommen, drehen meist nach links. Die Linksdrehung geht dann durch Hydrolyse (Kochen mit verdünnten Säuren) in Rechtsdrehung über, da die Glykuronsäure selbst rechts dreht, und auch die Reaktionen mit Orzin und Naphthoresorzin lassen sich dann anstellen. Letztere Reaktionen treten bei der üblichen Art der Versuchsanstellung ohne weiteres ein, wenn es sich um leicht spaltbare gepaarte Glykuronsäuren handelt.

Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren (charakterisiert durch gleichzeitiges Vorhandensein von CO und COOH) zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Reduktion führt sie in die sekundären Alkoholsäuren über, Oxydation führt zur Spaltung des Moleküls. α- und γ-Ketonsäuren sind verhältnismäßig beständig, β-Ketonsäuren zerfallen leicht in Ketone und CO_2, z. B.

$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3COCH_2COOH} = \underset{\text{Aceton.}}{CH_3COCH_3} + CO_2$$

Unter dem Einfluß von Alkalien können sie hydrolytisch gespalten werden, z. B.

$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3COCH_2COOH} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,CH_3COOH}$$

Die Ketonsäuren mit der Gruppe — CO . CH_2COOH sind der Tautomerie nach C(OH) : CH . COOH fähig und geben dann Farbenreaktionen mit Eisenchlorid, meist rot oder rotviolett.

Brenztraubensäure (Acetylameisensäure)

$$C_3H_4O_3 = CH_3COCOOH.$$

Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei 13,6° schmilzt. Sdp. 165—170°. Spez. Gew. 1,2649 (25°). Mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether.

[1]) Mandel u. Neuberg, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1910) 505.

Phenylhydrazon

$$C_9H_{10}N_2O_2 = CH_3 . C : (N . NHC_6H_5) . COOH.$$

Nadeln. Smp. 192°.

Oxim = Oximidopropionsäure $C_3H_5NO_3 = CH_3 . C : (NOH)COOH$. Smp. 178°.

Mit ammoniakalischem Silber Silberspiegel, mit überschüssigem Barytwasser Niederschlag. Die freie Säure färbt ätherisches Eisenchlorid rot, die Salze geben Rotfärbung mit (oxydfreiem) Ferrosulfat. Mit Ammoniak und Nitroprussidnatrium violettblaue Färbung, die auf Zusatz von Kaliumhydroxyd dunkelrot, von Essigsäure blau wird (Simon)[1].

Die beim Erhitzen des Ammoniumsalzes entstehenden Dämpfe geben die Pyrrolreaktion (Neuberg)[2].

Acetessigsäure (β-Ketobuttersäure)

$$C_4H_6O_3 = CH_3COCH_2COOH.$$

Pathologisch im Harn.

Farblose, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, die sehr leicht, langsam beim Stehen, rascher durch Erhitzen in CO_2 und Aceton zerfällt (siehe oben).

Reaktionen.

1. Mit Eisenchlorid tritt eine violettrote Färbung ein, die auf Zusatz von mehr Reagens in Bordeauxrot übergeht (Gerhardt)[3]. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen. Destilliert man, so zeigt das Destillat die Reaktionen des Acetons. (Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Acetessigsäure von vielen anderen Substanzen, wie Rhodaniden, Phenolen, Salizylsäure, die mit Eisenchlorid ähnliche Färbungen geben.)

2. Acetessigsäure gibt die meisten Reaktionen des Acetons (siehe S. 154), so die Reaktionen von Frommer-Emilowicz, Legal und Penzoldt.

3. 6 ccm einer Lösung von 1 g p-Aminoacetophenon und 2 ccm Salzsäure in 100 ccm Wasser werden mit 3 ccm einer 1%igen Kaliumnitritlösung und dann mit 9 ccm Acetessigsäurelösung (resp. Harn) gemischt. Schüttelt man dann nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak, so färbt sich die Mischung ziegelrot. Von dieser Mischung versetzt man 0,5—2 ccm mit 15—20 ccm rauchender Salzsäure, 3 ccm Chloro-

---

[1]) Simon, Compt. rend. **125** (1897) 534.

[2]) Neuberg, nach Chem. Zentralbl. **1904** II, 1435.

[3]) Gerhardt, Wiener med. Presse **6** (1865) 28.

form und 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung. Beim Umschütteln färbt sich das Chloroform violett (Arnold-Lipliawski)[1].

4. Versetzt man eine Lösung von Acetessigsäure, die man noch mit Essigsäure ansäuern kann, mit einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung, so wird letztere entfärbt (Bildung von Jodacetessigsäure). Schüttelt man mit Chloroform aus, so wird in diesem Falle letzteres nicht durch Jod violett gefärbt (Riegler-Lindemann)[2].

5. Versetzt man die Lösung der Acetessigsäure mit Jodjodkalium, bis die Flüssigkeit orangerot gefärbt bleibt, und erwärmt man dann unter Zusatz von soviel Reagens, daß die Färbung bestehen bleibt, so tritt ein stechender Geruch (nach Jodaceton) auf (Bondi-Schwarz)[3]. Beruht darauf, daß die zunächst gebildete Jodacetessigsäure in Jodaceton und Kohlensäure zerfällt.

$$\underset{\text{Jodacetessigsäure}}{CH_3COCHJCOOH} = CO_2 + \underset{\text{Jodaceton.}}{CH_3COCH_2J}$$

Trennung von Salicylsäure und Acetessigsäure.

Die angesäuerte Lösung wird mit Chloroform oder Benzol geschüttelt. In beiden löst sich Salicylsäure leicht, Acetessigsäure nicht (O. Mayer).

Lävulinsäure (β-Acetylpropionsäure)

$$C_5H_8O_3 = CH_3CO \,.\, CH_2CH_2COOH.$$

Entsteht aus Kohlenhydraten durch Säuren.

Zerfließliche Blättchen. Smp. 32,5—33°. Sdp. 250—253° (korr.). Spez. Gew. 1,1367 (25°). Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Geht beim Sieden leicht in Anhydride über.

$AgC_5H_7O_3$. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Silbernitrat. Sechsseitige Täfelchen, die in 150 Teilen Wasser von 17° löslich sind.

Phenylhydrazon

$$C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3C : (N \,.\, NH \,.\, C_6H_5) \,.\, CH_2 \,.\, CH_2COOH.$$

Aus Lävulinsäure auf Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazin in gleichen Teilen 50%iger Essigsäure.

---

[1]) Arnold, Wiener klin. Wochenschr. **1899**, 541; Lipliawski, Deutsche med. Wochenschr. **27** (1901) 151.

[2]) Riegler, Zeitschr. f. klin. Med. **54** (1904) 350; Münch. med. Wochenschr. **53** (1906) 448; Lindemann, Münch. med. Wochenschr. **52** (1905) 1386; **53** (1906) 1019.

[3]) Bondi u. Schwarz, Wiener klin. Wochenschr. **19** (1906) 37.

Reaktionen:

1. Mit Jod und Natronlauge entsteht schon in der Kälte Jodoform[1]).
2. Mit Nitroprussidnatrium und folgendem Zusatz von Alkali tritt kirschrote, mit m-Dinitrobenzol und Alkali violettrote Färbung auf.

Mikrochemie: Die mit Phenylhydrazinacetat entstehende Trübung bildet in kurzer Zeit rhomboidische und symmetrische sechsseitige Tafeln mit spitzen Winkeln von 60° und außerdem (weniger charakteristische) Stäbchen, die oft gekrümmt und zu Rankenwerk verwachsen sind (Behrens)[2]).

Laktarinsäure (6-Ketostearinsäure)

$$C_{18}H_{34}O_3 = CH_3(CH_2)_{11}CO \,.\, (CH_2)_4COOH.$$

In Laktariusarten.

Kleine glänzende, fettig anzufühlende Blättchen. Smp. 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in der Hitze jedoch darin löslich. Löslich in 120 Teilen 90%igem Weingeist (24°). Wird aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser unverändert ausgefällt.

Das Natrium- und Kaliumsalz sind fast unlöslich in kaltem, besser in heißem Wasser und Weingeist.

Diketosäure.

Dioxyweinsäure $C_4H_6O_8 = COOH \,.\, CO \,.\, CO \,.\, COOH + 2\,H_2O$

oder

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ | \\ C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Kristallmasse. Smp. 114—115° unter Zersetzung. Leicht in Wasser löslich.

Die wäßrige Lösung gibt erhitzt CO_2 und Tartronsäure (siehe S. 344).

$Na_2C_4H_4O_8 + 3\,H_2O$. Löslich in ca. 3000 Teilen Wasser.

$Ba(C_4H_3O_8)_2$. In Wasser schwer löslich.

---

[1]) Die Reaktion verläuft so, daß das zunächst entstandene trijodlävulinsaure Alkali unter Bildung von Jodoform und äthylenbernsteinsaurem Alkali zerfällt.

$$\underset{\text{Trijodlävulinsaures Kalium}}{CJ_3COCH_2CH_2COOK} + KOH = \underset{\text{Jodoform}}{CHJ_3} + \underset{\text{Aethylenbernsteinsaures Kalium.}}{KOOC.CH_2CH_2.COOK}$$

[2]) Behrens, Chem.-Ztg. 26 (1902) 1152.

Oxim (Diisonitrosobernsteinsäure)

$C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O = COOH.C.NOH.C.NOHCOOH + 2H_2O$.

Smp. der wasserfreien Säure 145—150° unter Verkohlung. Gibt mit Ferrosulfat und Natronlauge erwärmt tiefrote Lösung.

Säureanhydride.

Neutrale Flüssigkeiten oder feste Körper von großem Reaktionsvermögen. Mit Wasser bilden sie die entsprechenden Säuren.

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{(CH_3CO)_2O} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,CH_3COOH}$$

Die höheren Säureanhydride sind gegen Wasser widerstandsfähiger als die niederen. Mit Alkoholen entstehen Ester, mit Ammoniak Säureamide. Natriumamalgam reduziert zu Aldehyden und primären Alkoholen.

Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3 = (CH_3CO)_2O$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Sdp. 137,9°. Spez. Gew. 1,0799 (15,2°). Essigsäureanhydrid bildet mit Anilin in der Kälte Acetanilid (siehe S. 282), was zum Nachweis des Essigsäureanhydrids verwendet werden kann.

Nachweis von Essigsäureanhydrid in Essigsäure siehe S. 283.

Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_6H_5CO)_2O$. Rhombische Prismen. Smp. 42°. Sdp. ca. 360°. Nicht in Wasser löslich, doch in Weingeist u. dgl.

Phthalsäureanhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$. Prismen, Smp. 128°. Sdp. 284,5°.

Gibt mit Phenolen, bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Phthaleine (vgl. S. 259).

Säurehaloide.

Stechend riechende, farblose, an der Luft rauchende, spezifisch schwere Flüssigkeiten oder feste Körper. Ihre Reaktionsfähigkeit ist sehr groß. Mit Wasser bilden sie die entsprechende organische Säure und Salzsäure.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COOH} + HCl$$

Mit Alkoholen bilden sie Ester, mit Ammoniak Säureamide usw.

Acetylchlorid $C_2H_3OCl = CH_3COCl$. Flüssigkeit. Sdp. 50,9°. Spez. Gew. 1,1051 (20°).

Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5COCl$. Flüssigkeit. Sdp. 198 bis 198,3° (749 mm).

Acylperoxyde.

Acylperoxyde sind Oxydationsmittel. Sie machen aus Jodwasserstoffsäure Jod frei, entfärben Indigolösung, oxydieren Manganosalze und entfärben Kaliumpermanganat.

Nach Clason[1]) wirken Peroxyde auf Merkaptane bzw. Cymolsulfhydrat in der Weise ein, daß die Hälfte des Sauerstoffs den Merkaptanwasserstoff zu Wasser oxydiert, was durch jodometrische Bestimmung des Merkaptans ermittelt werden kann.

Durch Alkali bildet sich das Salz der entsprechenden Säure und Wasserstoffperoxyd.

Acetylperoxyd. Oelige Flüssigkeit. Verpufft beim Erhitzen.

Succinylperoxyd $C_4H_4O_4$. Weiße Kristalle, die rasch erhitzt unter 100°, langsam erhitzt bei 120°, explodieren, ebenso, wenn sie gerieben oder gedrückt werden. Auch mit Anilin oder konzentrierter Schwefelsäure erfolgt heftige Explosion. Bildet mit weingeistigem Ammoniak Succinimid. Beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung scheidet sich Schwefel ab.

Benzoylperoxyd (Lucidol) $C_{14}H_{10}O_4 = \frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}>O_2$. Bleichmittel. Weiße Prismen. Smp. 103,5°. Verpufft bei höherer Temperatur. Schwer in Wasser löslich, leichter in Weingeist, auch in Oelen; in heißer Natronlauge unter Entwicklung von Sauerstoff.

Die kalt bereitete Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid braunen Niederschlag von Ferribenzoat. Bläut Guajakonsäure und macht mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure erwärmt Jod frei.

Trägt man einige Körnchen Benzoylperoxyd in (am besten ein wenig angewärmte) konzentrierte Schwefelsäure ein, so tritt Verpuffung und Entstehung aromatisch riechender Dämpfe ein. Setzt man jetzt einen Tropfen Formalin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit blutrot (Golodetz)[2]).

Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Benzoylperoxyd entsteht Ammoniumbenzoat.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin allmählich mit Benzoylperoxyd, so entsteht neben Benzoesäure Monobenzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O$, asymmetrische schwach doppelbrechende Tafeln vom Smp. 168—170°.

---

[1]) Nach Pharm. Zentralh. **54** (1913) 1023.

[2]) Golodetz, Chem.-Ztg. **32** (1908) 245.

Persäure.

Benzopersäure (Benzoylwasserstoffperoxyd)

$$C_7H_6O_3 = C_6H_5 . CO . O . OH.$$

Kristallmasse. Smp. 41—43°. Zerfließt mit Wasser zu einem in Wasser nur wenig löslichen Oel. Leicht löslich in Weingeist u. dgl., schwerer in Benzin. Geruch durchdringend, in verdünntem Zustand an den der unterchlorigen Säure erinnernd. Verpufft beim Erhitzen im Reagenzglas. Rötet Lackmus schwach und bleicht es nach einiger Zeit.

Starkes Oxydationsmittel. Macht aus einer mit Bikarbonat versetzten Jodkaliumlösung Jod frei; ihr Dampf bläut schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodkaliumstärkepapier. Oxydiert Chlorwasserstoff zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalz und bräunt die Lösung des Manganoacetats.

Bringt man Anilin und Benzopersäure in ätherischer Lösung zusammen, so tritt die schön grüne Färbung der Nitrosobenzollösung auf, welche aber nach einiger Zeit in Braun umschlägt.

Durch Essigsäure und Zinkstaub, sowie schweflige Säure wird Benzopersäure augenblicklich in Benzoesäure verwandelt (A. v. Baeyer und V. Villiger)[1].

---

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33 (1900) 1569.

Neunter Abschnitt.

Aether.

Als Aether sind hier (vgl. auch S. 143) solche Körper besprochen, die man sich so entstanden denkt, daß das Wasserstoffatom einer Alkohol- oder Phenolgruppe durch eine Alkylgruppe ersetzt wird. Die Aether sind weniger leicht in Wasser löslich, als die entsprechenden Alkohole oder Phenole. Ihre Reaktionsfähigkeit ist infolge des Fehlens der freien OH-Gruppe eine geringere. Die Bindung des Alkylrestes ist meist eine sehr feste; um ihn abzuspalten, erhitzt man mit Halogenwasserstoffen, häufig im zugeschmolzenen Rohre. Meist wird Jodwasserstoff verwendet. Auch Bromwasserstoff (besonders bei Gegenwart von Eisessig) hat sich bewährt [1]). Einzelne Aether werden von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren acetolytisch gespalten. So liefert Aethyläther Essigäther, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid und sublimiertem Eisenchlorid 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 400° erhitzt (Knoevenagel) [2]).

Phenoläther können durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid verseift werden (C. Hartmann und L. Gattermann) [3]).

A. Aether der Alkohole.

Diese Aether sind neutrale Körper, von denen die niedrigen Glieder, mit Ausnahme des gasförmigen Methyläthers, Flüssigkeiten sind, deren Siedepunkte beträchtlich niederer liegen, als die der zugrunde liegenden Alkohole. Ihre Reaktionsfähigkeit ist erheblich geringer als die der Alkohole, aber dadurch ermöglicht, daß ihr zweiwertiger Sauerstoff, wie man gewöhnlich annimmt, in vierwertigen übergehen kann und jedenfalls für bestimmte Körper Additionsvermögen besitzt. Dementsprechend existieren Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoff- und Kobalticyanwasserstoffsäure (sog. Oxoniumsalze). Auch manche Halogenverbindungen können addiert werden.

Die Absprengung der ätherifizierenden Alkylgruppe kann durch Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure erfolgen oder durch Jodwasserstoff, der in der Hitze beide Reste in Jodide überführt, z. B.:

$$\underset{\text{Methyläthyläther}}{C_2H_5OCH_3} + 2HJ = \underset{\text{Aethyljodid}}{C_2H_5J} + \underset{\text{Methyljodid.}}{CH_3J} + H_2O$$

[1]) R. Stoermer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41** (1908) 321.

[2]) Knoevenagel, Ann. Chem. **402** (1914) 134.

[3]) Hartmann u. Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25** (1892) 3531.

Durch Natriumalkyle werden die Aether zersetzt. Aethyläther durch Natriumäthyl z. B. in folgender Weise:

$$\underset{\text{Aethyläther}}{C_2H_5.O.C_2H_5} + \underset{\text{Natrium-äthyl}}{NaC_2H_5} = \underset{\text{Natrium-alkoholat}}{C_2H_5ONa} + \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Aethan.}}{C_2H_6}$$

Methyläther $C_2H_6O = CH_3OCH_3$. Gas, das sich bei -24^0 verflüssigt. Spez. Gew. 1,617 (Luft = 1).

Methyläthyläther $C_3H_8O = C_2H_5OCH_3$. Sdp. 11^0, $10{,}8^0$. Spez. Gew. 0,7252 (0^0).

Aethyläther (Aether, Schwefeläther) $C_4H_{10}O = C_2H_5OC_2H_5$. Leicht bewegliche, „ätherisch" riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit. Leicht entzündlich. Sdp. 34,2—$34{,}3^0$, $34{,}6^0$. Erstarrt bei -129^0. Spez. Gewicht 0,7198 (15^0), 0,73627 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Löslich in 10 Teilen Wasser (15^0), mischbar mit Weingeist, Chloroform u. dgl. Bildet mit Jodwasserstoff Aethyljodid.

Nachweis von Aethylalkohol in Aether siehe S. 69.
Nachweis von Aceton in Aether siehe S. 157.

Isoamyläther $C_{10}H_{22}O = C_5H_{11}OC_5H_{11}$. Flüssigkeit. Sdp. 173^0. Spez. Gew. 0,7807 (15^0). Gibt mit Antimonchlorid in CCl_4 eine tief lila gefärbte Additionsverbindung (Hilpert und Wolf)[1].

B. Aether der Phenole.

Der Eintritt von Alkyl-(oder auch Aryl-)gruppen an Stelle des Wasserstoffs der Phenolgruppe bedingt Aufhören der typischen Phenolreaktionen, solange nicht die Reagentien selbst eine Abspaltung der besetzenden Gruppe herbeiführen.

Ist bei mehrwertigen Phenolen ein Teil der Phenolgruppen unveräthert, so geben diese auch noch die Phenolreaktionen und lassen sich dann durch Alkali von den total verätherten Derivaten trennen.

Schmelz- und Siedepunkte der Aether liegen vielfach niederer, als die der entsprechenden Phenole.

Aether der Phenolaldehyde siehe S. 143.

Aether einwertiger Phenole.

Anisol (Methylphenyläther) $C_7H_8O = C_6H_5O.CH_3$. Flüssigkeit. Smp. $-37{,}5^0$. Sdp. $153{,}8^0$; 155—$155{,}8^0$. Spez. Gew. 0,9988 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

---

[1]) Hilpert u. Wolf, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **46** (1913) 2215.

Phenetol (Aethylphenyläther) $C_8H_{10}O = C_6H_5O \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Sdp. 170,3°; 172°. Smp. — 33,5°. Spez. Gew. 0,9702 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

Methyl-p-Kresoläther $C_8H_{10}O = C_6H_4{<}^{CH_3}_{OCH_3}$. Flüssigkeit. Sdp. 175,5°. Spez. Gew. 0,9863 (0°). Löslich in 10 Teilen 70%igem Weingeist.

Geht durch Oxydation in Anissäure über.

Thymolmethyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 & (3) \\ CH_3 & (1) \\ C_3H_7 & (4) \end{cases}$. Im Seefenchelöl (von Crithmum maritimum L.). Flüssigkeit. Sdp. 216°. Spez. Gew. 0,93875 $\left(\frac{14^0}{4^0}\right)$.

β-***Naphtholmethyläther*** (Nerolin) $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7OCH_3$. Weiße kristallinische Blättchen, die am Licht allmählich gelbbraun werden. Smp. 72°. Sdp. 274°. Geruch in starker Verdünnung orangenblütenähnlich. Leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, auch in heißem Weingeist, schwerer in kaltem.

Aether einwertiger Phenole mit ungesättigter Seitenkette.

Unterscheidung von Allyl- und Propenylphenoläthern.

1. Unterscheidung und Trennung mit Merkuriacetat nach Balbiano und Paolini siehe S. 18.

2. Die Phenoläther der Propenylreihe geben mit Pikrinsäure Additionsprodukte, kenntlich schon an der roten bis rotbraunen Färbung, die beim Mischen der Lösungen mit Pikrinsäure eintritt (Semmler)[1]; sie geben weiter mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig nach einigen Minuten hellrote bis braune Lösungen, während bei den entsprechenden Allylverbindungen erst nach mehreren Stunden deutliche Färbungen eintreten (Vorländer)[2].

3. Die Allylverbindungen geben nach K. Kobert[3]) Rotfärbungen mit Phlorogluzin-Salzsäure (1 ccm 10%ige weingeistige Phlorogluzinlösung + 9 ccm konzentrierte Salzsäure).

4. Durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge werden die Allyl- in die Propenylverbindungen übergeführt.

---

[1]) Semmler, Die ätherischen Oele IV, 163.

[2]) Vorländer, Ann. Chem. **341** (1905) 28.

[3]) K. Kobert, Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 711.

Methylchavikol (Estragol, Isoanethol, p-Allylphenylmethyläther) $C_{10}H_{12}O = C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CH_2 . CH : CH_2\ (4)}$. In vielen ätherischen Oelen, besonders dem von Estragon.

Flüssigkeit von schwach anisartigem Geruch. Sdp. 215—216°; 226°. Spez. Gew. 0,9755 (15°). $n_D = 1{,}5236$. Durch Oxydation entsteht Homoanissäure. Smp. 84—85°.

Monobrommethylchavikoldibromid

$$C_{10}H_{11}OBr_3 = C_6H_3Br<^{OCH_3}_{C_3H_5Br_2}.$$

Smp. 62,4°. Durch Einwirkung von Brom auf die in absolutem Aether gelöste Substanz.

Reaktion: Beim Erwärmen mit Eisessig und rauchender Salzsäure tritt amethystrote Färbung auf (Varenne, Roussel und Godefroy).

Anethol (p-Propenylphenylmethyläther)

$$C_{10}H_{12}O = C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CH : CH . CH_3\ (4)}.$$

In mehreren ätherischen Oelen, besonders dem des Fenchels und Sternanis. Glänzendweiße Kristalle von anisartigem Geruch und süßem Geschmack. Smp. 22,5°; 21,6°. E. 21,4°. Sdp. 233°; 232°. Spez. Gew. 0,9936 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether, 5 Teilen 96%igem und 33⅓ Teilen 70%igem Weingeist.

Durch Oxydation des Anethols mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch entsteht Anissäure $C_8H_8O_3$. Smp. 184°.

Anetholnitrit $(C_{10}H_{12}O . N_2O_3)_2$. Nadeln. Smp. 121°. Zu einer Lösung von Anethol in Ligroin, die auf verdünnte Schwefelsäure geschichtet ist, gibt man Natriumnitrit. Man reinigt die bei guter Kühlung sich abscheidende Verbindung, indem man in heißem Benzol löst und mit Ligroin versetzt.

Anetholdibromid $C_{10}H_{12}OBr_2$. Smp. 67°. Durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. Brom zur gut gekühlten absolut-ätherischen Lösung von 1 Mol. Anethol.

Bromanetholdibromid $C_{10}H_{11}BrOBr_2$. Trikline Kristalle. Smp. 112,5°. Durch Eintragen von überschüssigem Brom in die Lösung von 1 Mol. Anethol in 3 Volum absolutem Aether.

Reaktionen: Anethol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung

von Anisoin (aus Aether kristallisiert, Nadeln, Smp. ca. 140°) sich entfärbt.

Erwärmt man 3 ccm eines anetholhaltigen Oeles mit 2—3 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure, so tritt Grünfärbung auf (Varenne, Roussel und Godefroy).

Millon-Reaktion: In der Kälte allmählich braunrot.

Vanillin-Salzsäure-Reaktion: Beim Erhitzen rötlich.

Aether zweiwertiger Phenole.

Guajakol (Brenzkatechinmonomethyläther)

$$C_7H_8O_2 = C_6H_4\begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OH & (2) \end{cases}.$$

Im Buchenholzteer und Kreosot.

Farblose, riechende Prismen. Smp. 33°. Sdp. 205°. Spez. Gew. 1,1534 (0°). Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und dgl., auch in Alkali löslich.

Guajakolpikrat $C_{13}H_{11}O_9N_3 = C_7H_8O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Orangerote Nadeln. Smp. 86°.

Reaktionen: Die weingeistige Lösung wird mit wenig Eisenchlorid blau, mit mehr smaragdgrün.

Mit Bromwasser tritt brauner Niederschlag ein.

Diazobenzolsulfosäure und Alkali: Hellbraun, nach Zusatz von Salzsäure rotbraun.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Intensiv rot. Die Färbung bleibt auch nach Verdünnung mit Wasser erhalten und verschwindet durch Alkali.

Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion: Violetter Ring, beim Umschütteln violette Flüssigkeit.

Vanillin-Salzsäure-Reaktion: Allmählich rosarot, beim Erhitzen intensiver, mit Stich ins Violette.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: Beim Erwärmen vorübergehend rubinrot.

Berthelot-Lex-Reaktion: Grün.

Millon-Reaktion: Rot.

Kreosol (Homobrenzkatechinmethyläther)

$$C_8H_{10}O_2 = C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (3). \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

Im Nadelholzteer und Ylang-Ylangöl.

Im reinsten Zustand fest. Smp. + 5,5°. Sdp. 221°; 113,5° (22 mm). Spez. Gew. 1,0951 $\left(\frac{25^0}{25^0}\right)$. $n_{D_{25^0}} = 1,5353$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Benzol, Chloroform.

Kreosolpikrat $C_{14}H_{13}O_9N_3 = C_8H_{10}O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 112°.

Reaktionen:

Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid grün.

Diazobenzolsulfosäure und Alkali: Schwach rosa, auf Zusatz von Salzsäure braun.

Baeyer-Melzer-Reaktion: Rot, mit Wasser braun.

Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion: Braunroter Ring, umgeschüttelt braungrüne Flüssigkeit.

Vanillin-Salzsäure-Reaktion: In der Kälte negativ, erhitzt sehr schwach rosa.

Guareschi-Lustgarten-Reaktion: In der Kälte negativ, erhitzt braun.

Millon-Reaktion: In der Kälte intensiv braunrot.

Unterschied zwischen Guajakol und Kreosol.

Die Lösung beider Substanzen in Kalilauge gibt mit Bromwasser dunkelgrüne Farbe, die bei Guajakol beim Stehen oder Erhitzen in Gelb oder Braun, bei Kreosol in Dunkelrot übergeht.

Kreosot. Farblose oder gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, deren Hauptanteil zwischen 200 und 220° übergeht und Guajakol, Kreosol und andere Phenole enthält. Löslich in ca. 120 Teilen heißem Wasser, leicht in Weingeist u. dgl., auch in Aetzalkalien.

Die Farbenreaktionen fallen je nach der Zusammensetzung des Kreosots etwas verschieden aus, ähneln aber am meisten denen des Guajakols. Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid grün oder blau.

Unterscheidung von Phenol und Steinkohlenteerkreosot vom Buchenteerkreosot (J. Kahn)[1].

	Buchenteerkreosot	Phenol oder Steinkohlenteerkreosot
Weingeistige Lösung und Eisenchlorid	Dunkelgrün	Olivengrün
Dann Wasser	Rötlichbraun	Violettblau
Verdünnte Lösung mit Bromwasser	Brauner Niederschlag	Weißer (eventuell oranger) Niederschlag
Die Lösung in Kalilauge mit Bromwasser	Grün, beim Stehen oder Erhitzen in Tiefrot übergehend	Keine Farbenveränderung

[1]) J. Kahn, Deutsch.-amerik. Apotheker-Ztg. 28, 67, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 463.

Aether zweiwertiger Phenole mit ungesättigter Seitenkette.

Eugenol (3-Methoxy-p-allylphenol)

$$C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH_2 . CH : CH_2 & (1) \\ O . CH_3 & (3). \\ OH & (4) \end{cases}$$

In ätherischen Oelen, besonders dem der Nelken und der Nelkenstiele.

Farblose, sich an der Luft bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp. 253,5° (i. D.). Spez. Gew, 1,0696 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. $n_D =$ 1,53718. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist (noch in fast gleichen Teilen 70%igem), Aether, Eisessig und Aetzalkalien löslich. (Bei genügender Konzentration scheidet sich Eugenolkalium aus.)

Alkalisches Kaliumpermanganat oxydiert zu Vanillin (siehe S. 147).

Acetyleugenol $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2 . (CH_3CO)$. Smp. 30—31°. Sdp. 270°. Durch 3—4stündiges Kochen gleicher Mengen Eugenol und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler.

Benzoyleugenol $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2(C_6H_5CO)$. Nadeln. Smp. 70,5°. Durch Schütteln von 5 g Eugenol mit 20 g 15%iger Natronlauge und 6 g Benzoylchlorid.

Eugenolphenylurethan

$$C_{17}H_{17}NO_3 = C_6H_5 . NH . COO . C_{10}H_{11}O.$$

Smp. 95,5°. Aus Eugenol und Phenylisocyanat bei 100°.

Eugenoldiphenylurethan

$$C_{23}H_{21}NO_3 = (C_6H_5)_2 . N . COO . C_{10}H_{11}O.$$

Smp. 107—108°.

Reaktionen: Die weingeistige Lösung des Eugenols wird mit Eisenchlorid blau, vorübergehend auch die wäßrige Lösung. Auch das Bariumsalz der Sulfosäure (Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Dampfbad; Verdünnen mit Wasser; Neutralisieren mit Bariumcarbonat) gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung (Rosenthaler)[1]).

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt sofort eine intensiv rote, stellenweise violette Färbung ein.

Millon-Reaktion: In der Kälte braunrot.

Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion: Violetter Ring.

Chavibetol [Betelphenol, 1-Allyl-4-Methoxyphenol (3)]

$$C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH_2 : CH . CH_2 & (1) \\ OH & (3). \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

---

[1]) Rosenthaler, Pharm. Ztg. 51 (1906) 839.

Flüssigkeit. Sdp. 254—255°. Smp. 8,5°. Spez. Gew. 1,0690 (15°). $n_{D_{20}} = 1,54134$. Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid grün.

Benzoylchavibetol $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_3 . C_3H_5 . OCH_3 . OC_6H_5CO$. Smp. 49°. Durch Kochen mit Benzoylchlorid.

Isoeugenol (3-Methoxy-p-propenylphenol)

$$C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH : CH . CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3). \\ OH & (4) \end{cases}$$

In ätherischen Oelen, unter anderem im Ylang-Ylangöl.

Flüssigkeit. Sdp. 258—262°. Spez. Gew. 1,080 (16°). $n_D =$ 1,56804. Geruch ähnlich wie Eugenol. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln mit strahlenförmiger Gruppierung.

Acetyl-Isoeugenol $C_{12}H_{14}O_3$. Smp. 79—80°. Benzoylisoeugenol $C_{17}H_{16}O_3$. Smp. 103—104°.

Isoeugenoldibromid $C_{10}H_{12}O_2Br_2$. In der Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Brom. Prismen (aus Ligroin). Smp. 94—95°. Wird an der Luft violett oder blau.

Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün, das durch Ammoniak in Schmutzigdunkelviolett übergeht.

Methylisoeugenol (3,4-Dimethoxy-p-propenylphenol)

$$C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH : CH . CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3). \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

In den Wurzeln von *Asarum arifolium* Michx.

Flüssigkeit. Sdp. 263°. Spez. Gew. 1,064 (11,5°). $n_{D_{15,5}} = 1,5676$. Oxydation führt zur Veratrumsäure (Smp. 179,5°).

Dibromid $C_{11}H_{14}O_2Br_2$. Smp. 101°.

Safrol [3,4-Dioxymethylenallylphenol (1)]

$$C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH_2 . CH : CH_2 & (1) \\ O \\ O \end{cases} \!\!> CH_2 \quad \begin{matrix} (3). \\ (4) \end{matrix}$$

In vielen ätherischen Oelen, besonders denen der Lauraceen.

Monokline Kristalle. Smp. 11°. Sdp. 232°. Spez. Gew. 1,0956 (18°). $n_{D_{17,5}} = 1,53917$.

Leicht löslich in starkem und in 33⅓ Teilen 70%igem Weingeist.

Oxydation mit Permanganat führt zu Piperonal (siehe S. 148) und Piperonylsäure. Weingeistige Lauge führt (in der Hitze) leicht in Isosafrol über (siehe unten).

Die weingeistige Lösung färbt sich durch Eisenchlorid nicht. Safrol färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot.

Isosafrol [3,4-Dioxymethylenpropenylphenol (1)]

$$C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CH:CH.CH_3 & (1) \\ O \\ O \end{cases} > CH_2 \quad \begin{matrix} (3). \\ (4) \end{matrix}$$

Flüssigkeit. Sdp. 246—248°. Bei — 18° noch flüssig. Spez. Gew. 1,126 (11,5°). $n_{D_{15}} = 1{,}58066$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier Isomeren.

Cubebin (3,4-Dioxymethylenphenylpropenylol)

$$C_{10}H_{10}O_3 (\text{eventuell } C_{20}H_{20}O_6) = CH_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 . C_3H_4 . OH.$$

In den Cubeben (von *Piper cubeba*).

Farblose nadelförmige Kristalle. Smp. 125—126°. Unlöslich in Wasser, löslich in 75 Teilen Weingeist von 15°, leichter in Aether. Linksdrehend. Geruchlos. Geschmack (in weingeistiger Lösung) bitter.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Wird eine konzentrierte Schwefelsäure soweit mit Wasser verdünnt, daß sie in der Kälte mit Cubebin farblos bleibt, so nimmt diese farblose Lösung auf Zusatz von etwas Wismutsubnitrat intensiv kirschrote Farbe an, die bald in Schokoladebraun übergeht (E. Schär)[1].

Benzoylcubebin $C_{17}H_{14}O_4 = C_{10}H_9O_3 . (C_6H_5CO)$. Durch Benzoylchlorid. Seidenglänzende Kristalle. Smp. 147,5°.

Aether dreiwertiger Phenole.

Asaron (1-Propenyl-, 2, 4, 5-Trimethoxybenzol)

$$C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_2 < \begin{matrix} CH:CH.CH_3 & (1) \\ (OCH_3)_3 & (2, 4, 5) \end{matrix}.$$

In einigen ätherischen Oelen, besonders dem von *Asarum europaeum*.

Monokline Kristalle. Smp. 61°. Spez. Gew. 1,091 (11°). $n_D =$ 1,5719. Beim Erhitzen entstehen stechend riechende Dämpfe. Teilweise unzersetzt sublimierbar. Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt zunächst Asarylaldehyd $C_{10}H_{12}O_4$ (Smp. 114°), dann Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5$ (Smp. 144°).

Konzentrierte Arsensäure- oder Phosphorsäurelösung führen Asaron in Parasaron $(C_{12}H_{16}O_3)_3$ über. Weißes Pulver, das sich bei 173° in eine durchsichtige glasige Masse verwandelt, die bei 203° schmilzt. Leicht löslich in Weingeist u. dgl. (H. Thoms und R. Beckström)[2].

---

[1] E. Schär, Arch. d. Pharm. 225 (1887) 531.

[2] H. Thoms u. R. Beckström, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35 (1902) 3192.

Asarondibromid $C_{12}H_{16}O_3Br_2$. Smp. 86°. Durch Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung des Asarons. Leicht zersetzlich.

Erwärmt man Asaron mit starker Salzsäure, so tritt Violettfärbung auf. Die weingeistige Lösung wird bei längerem Kochen über Gelb blutrot.

Myristizin (1-Allyl-3-oxymethyl-4,5-oxymethylenbenzol)

$$C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_2 \begin{cases} CH_2 . CH : CH_2 & (1) \\ O . CH_3 & (3) \\ O \\ O \end{cases} \!\!> CH_2 \quad \begin{matrix} (4) \\ (5) \end{matrix}.$$

Im ätherischen Oel von Macis, Muskatnuß und französischem Petersiliensamen.

Gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 149,5° (15 mm). Spez. Gew. 1,1425 (19°). $n_{D_{20}} = 1{,}54032$. Durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge entsteht Isomyristizin (Smp. 44—45°). Gelinde Oxydation mit Permanganat ergibt Myristizinaldehyd $C_9H_8O_4$, weiße Nadeln, Smp. 130° und Myristizinsäure $C_9H_8O_5$, gelblichweiße Nadeln, Smp. 208—210°.

Dibrommyristizindibromid $C_{11}H_{10}O_3Br_4$. Smp. 130°.

Erhitzt man Myristizin mit einer konzentrierten Lösung von Trichloressigsäure in Salzsäure, so tritt rotviolette Färbung auf (Jürß)[1].

Pyrogallol-dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OH & (2). \\ OCH_3 & (3) \end{cases}$

Prismen (aus Wasser). Smp. 51—52°. Sdp. 253°. Gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Auch mit Chromsäure und anderen Oxydationsmitteln treten Färbungen ein. (Uebergang in Cörulignon.)

Aether vierwertiger Phenole.

Apiol (Petersilienkampfer, 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol) $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H \begin{cases} CH_2 . CH : CH_2 & (1) \\ (OCH_3)_2 & (2,5) \\ O \\ O \end{cases} \!\!> CH_2 \quad (3,4)$. Im Petersiliensamen.

Farblose, schwach nach Petersilien riechende Nadeln. Smp. 30°. Sdp. ca. 300° (294°). Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Weingeist. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge in Isoapiol, Smp. 56°, über.

Tribromapiol $C_{12}H_{13}O_4Br_3$. Smp. 88—89°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure (eventuell gelind erwärmen) purpurrote Färbung. Versetzt man eine Lösung von Apiol in ver-

---

[1]) Jürß, nach Ber. von Schimmel u. Co. 1904 I, 159.

dünntem Weingeist mit Chlorwasser bis zur Trübung und dann mit einigen Tropfen Ammoniak, so tritt eine rote, bald verschwindende Färbung auf (Jorissen)[1]).

Dillapiol $C_{12}H_{14}O_4$ (1-Allyl-5,6-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol). In ostindischem und japanischem Dillöl. Oelige Flüssigkeit. Sdp. 285°; 294 bis 295° (korr.).

Tribromdillapiol $C_{12}H_{13}O_4Br_3$. Smp. 110°.

Antiarol (1-Oxy-3,4,5-Trimethoxybenzol) $C_9H_{12}O_4 = C_6H_2\langle{}^{OH}_{(OCH_3)_3}$. Im Milchsaft von Antiaris toxicaria.

Nadeln oder Blättchen. Smp. 140—146°. In Wasser und Aether schwer, leicht in Weingeist löslich. Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert Dimethyl-dioxychinon $C_8H_8O_4$. Smp. 249°.

Aether von Aminophenolen.

Anisidine $C_7H_9NO = C_6H_4<{}^{NH_2}_{OCH_3}$.

o-Anisidin. Smp. 5° (2,5°). Sdp. 218° (755,5 mm).

m-Anisidin. Sdp. 244° (251°).

p-Anisidin. Rhombische Tafeln. Smp. 56° (57,2°). Sdp. 246°; 239,5 (755 mm).

Phenetidine $C_8H_{11}NO = C_6H_4<{}^{NH_2}_{OC_2H_5}$.

o-Phenetidin. Sdp. 229°.

m-Phenetidin. Sdp. 180—205° (100 mm).

p-Phenetidin. Smp. 2,4°. Sdp. 254,2—254,7°. Spez. Gew. 1,0613 (15°). Sehr schwer löslich ist das Sulfat. Lange farblose Nadeln zu zierlichen Sternen verwachsend. Es kann durch Behandlung mit Wasser fast vollständig von den Sulfaten des Anilins und p-Anisidins getrennt werden (Behrens).

Die wäßrige Lösung des Hydrochlorids (und anderer Salze) gibt mit Eisenchlorid eine rote, allmählich violett werdende Färbung, und mit Chlorkalk rote Färbung und Fällung (Liebermann-Kostanecki)[2]).

Die mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Lösung färbt sich mit Chromsäure violett. Versetzt man die Lösung eines Phenetidinsalzes erst mit Phenol und dann mit Chlorkalklösung, so entsteht ein violetter Niederschlag.

Nachweis des p-Phenetidins in Phenacetin siehe S. 571.

---

[1]) Jorissen, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 72.

[2]) Liebermann-Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17** (1884) 884.

Citrophen (Zweifachsaures zitronensaures Phenetidin)

$$C_{14}H_{19}O_8N = C_8H_{11}NO . C_6H_8O_7.$$

Weißes kristallinisches Pulver. Smp. 181°. Löslich in 40 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser. Gibt die Reaktionen des Phenetidins und der Zitronensäure.

Neuraltein (Phenetidin-methylschwefligsaures Natrium)

$$C_9H_{13}O_4NSNa = C_8H_{11}NO . CH_2SO_3Na.$$

Glänzende weiße Kristallblättchen: Löslich in ca. 10 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Weingeist. Geschmack der Lösung anfangs salzig, später süßlich.

Die wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure erhitzt einen Niederschlag weißer Nädelchen, die beim Erhitzen SO_2 abgeben.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid violett, die weingeistige geht mit Eisenchlorid über Rötlich und Braun in Grasgrün über.

Zinnchlorür erzeugt in der wäßrigen Lösung weißen Niederschlag.

Zehnter Abschnitt.

Chinone.

Aromatische Diketone mit je nach der gegenseitigen Stellung der CO-Gruppen und dem zugrunde liegenden Ring verschiedenen Eigenschaften. Ueber das Verhalten eines typischen p-Chinons vgl. Chinon (Benzochinon). Die Chinone sind gefärbte Körper, die sich meist leicht zu farblosen reduzieren lassen. Durch ihre beiden CO-Gruppen sind sie gewöhnlich sehr verbindungsfähig, sie kondensieren sich mit Basen, zum Teil auch mit Phenylhydrazin, mit Hydroxylamin, besonders auch mit Diaminen, ferner addieren sie Phenole unter Bildung von Chinhydronen.

Näheres darüber in den Lehrbüchern der organischen Chemie und in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.

Einzelne Chinone (Phenanthren-, Reten-, Chrysochinon)[1] geben die Bambergersche Farbenreaktion[2] der o-Diketone: Setzt man unter Verhinderung des Luftzutritts zur weingeistigen Lösung einen heißen Tropfen Alkalilauge, so entsteht dunkelrote, bei konzentrierten Lösungen fast schwarze Farbe, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet.

p-Chinon (Chinon, Benzochinon)

$C_6H_4O_2$ =

```
        CO
      /    \
  HC          CH
  ||          ||
  HC          CH
      \    /
        CO
```

oder

```
        C
      / O \
  HC    |    CH
  ||    |    ||
  HC    |    CH
      \ O /
        C
```

Gelbe, durchdringend chlorähnlich riechende Nadeln oder Blättchen. Smp. 115,7°. Sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, leichtlöslich auch in Weingeist, Aether und siedendem Ligroin.

Chinon besitzt oxydierende Eigenschaften. Durch Reduktionsmittel wird es entweder zu Hydrochinon (siehe S. 260) reduziert, so

---

[1]) Vgl. auch S. 42 ff.

[2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18 (1885) 865.

durch Schwefelammonium in der Kälte, oder (z. B. durch Schwefelwasserstoff) zu Chinhydron $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, schwarzgrüne glänzende Nadeln oder Blättchen. Smp. 171°.

Mit Hydroxylamin erfolgt Bildung von Hydrochinon, mit Hydroxylaminhydrochlorid bilden sich je nach den Mengenverhältnissen entweder p-Nitrosophenol (siehe S. 488) oder bei Einwirkung von 2 Mol. des Hydrochlorids auf 1 Mol. Chinon das Chinondioxim $C_6H_4(NOH)_2$, Nadeln, die sich gegen 240° zersetzen.

Reaktionen:

1. Macht aus Jodkalium Jod frei.

2. Färbt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferrosulfat (durch Oxydation zu Ferrisalz) + Ammoniumrhodanid intensiv rot (C. Th. Mörner) [1].

3. Erwärmt man Chinon mit einer Lösung von Ferrosulfat, so tritt Bildung eines Niederschlags ein (wohl Chinhydron).

4. Mit einer Lösung von Hydrochinon bildet sich ein Niederschlag von Chinhydron (siehe oben).

5. Eine wäßrige Chinonlösung färbt sich nach Zusatz von 1—2 Tropfen einer weingeistigen Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbrot und scheidet bei gleichzeitiger Entfärbung stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab (Empfindlichkeit 5 mg in 1 l Wasser) (Liebermann) [2].

```
                          H3C CH3
                            \/
                            CH
                            |
                            C
                          //  \
                        HC      C=O
***Thymochinon*** C10H12O2 =  |      |      .  Im ätherischen Oel
                     O=C      CH
                          \  //
                            C
                            |
                            CH3
```

Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ = (Strukturformel oben). Im ätherischen Oel von *Monarda fistulosa* und *Callitris quadrivalvis*.

Gelbe prismatische Tafeln. Smp. 48° (45,5°). Sdp. 232°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ferner (ohne Zersetzung) in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure. Tritt mit Thymohydrochinon zu dem tief blauvioletten Chinhydron zusammen, wenn man den Rückstand der benzolischen Lösung beider Körper mit einem Glasstab reibt (Liebermann und Ilinsky) [3].

---

[1] C. Th. Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **78**, 306.

[2] Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10** (1877) 1615.

[3] Liebermann u. Ilinsky, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **18** (1885) 3196.

Dioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7C_6H_2CH_3 . (NOH)_2$. Zersetzungspunkt 235 °.

α-Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$. Gelbe rhombische Tafeln mit chinonartigem Geruch. Smp. 125 °.

β-Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$. Geruchlose Nadeln. Smp. 115 bis 120 °. Nicht flüchtig.

Anthrachinon $C_{14}H_8O_2 =$ (Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch zwei CO-Gruppen)

Gelbe Nadeln oder rhombische Kristalle. Smp. 285—286 ° (korr.). Sdp. 379—381 ° (korr.). Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist (in 2000 Teilen absolutem Alkohol von 18 °, 44 Teilen siedendem) und Aether, besser in heißem Benzol und Toluol (39 Teilen von 100 °). Sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. Aetzkali bildet bei 250 ° Benzoesäure. Liefert mit Jodwasserstoff oder Zinkstaub erhitzt Anthrazen.

Reaktionen:

1. Die schwach alkalische Lösung wird mit Zinkstaub erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot (Bildung von Oxanthranol $C_6H_4<^{CO}_{CHOH}>C_6H_4$). Das Filtrat entfärbt sich beim Schütteln und scheidet Anthrachinon ab. Beim abermaligen Kochen mit Zinkstaub tritt wieder Rotfärbung ein (Liebermann)[1]).

2. Eine Mischung von (ca. 1 mg) Anthrachinon und Natriumamalgam schüttelt man mit absolutem Aether. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser entsteht Rotfärbung, die beim Schütteln verschwindet (Claus)[2]).

3. Uebergießt man das Gemisch von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so entsteht Grünfärbung, die beim Schütteln verschwindet (Claus)[2]).

4. Man sulfuriert Anthrachinon durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die nach dem Erkalten und Verdünnen alkalisch gemachte Flüssigkeit wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Aetzkali unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat geschmolzen. Durch Aufnehmen mit Wasser erhält man eine violette Lösung von Alizarin.

5. Mit Antimonpentachlorid in CCl_4 (1 + 4) beim ersten Tropfen

---

[1]) Liebermann, nach Beilstein, Handbuch d. org. Chem. 3. Aufl. III, 407.
[2]) Claus, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10** (1877) 927.

Gelbfärbung, beim weiteren Zusatz zinnoberroter Niederschlag (Hilpert und Wolf)[1]. Bei Zusatz von Chloroform tritt Entfärbung und größtenteils Lösung ein[2].

Andere Chinone siehe bei den betreffenden Kohlenwasserstoffen (S. 42 ff.).

Oxychinone.

I. Derivate des Naphthochinons.

Juglon (Oxy-α-Naphthochinon, Nucin) $C_{10}H_6O_3 = C_{10}H_5(OH).O_2$. Oxydationsprodukt des α-Hydrojuglons der grünen Walnußschalen. Nadeln. Smp. 150° (unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether, Chloroform, Kalilauge (in letzterer mit violetter Farbe). Mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat entstehen Drusen von Kristallnadeln, bei durchfallendem Licht fast schwarz, im polarisierten Licht lebhaft rötlich (O. Tunmann)[3].

Lapachosäure (Lapachol, 2-Methobutenyl-3-Oxynaphthochinon) $C_{15}H_{14}O_3$ = [Strukturformel: Naphthochinon mit O, O, $CH_2CH:C(CH_3)_2$, OH]. In Hölzern von *Tecoma*-*arten* und *Avicennia tomentosa*. Gelbe, an den Ecken abgeschnittene Täfelchen. Smp. 140°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Weingeist u. dgl., schwerer in Petroläther. In Alkalien, auch Carbonaten mit roter Farbe löslich. Wird durch Zink und Natronlauge entfärbt.

II. Derivate des Anthrachinons.

Alizarin siehe S. 876.
Purpurin siehe S. 877.

Istizin (1,8-Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6.(OH)_2O_2$ = [Strukturformel: Anthrachinon mit OH (1), O, OH (8), O]

[1]) Hilpert u. Wolf, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **46** (1913), 2215.

[2]) Man kann die Reaktion benützen, um Kohlenwasserstoffe, die mit Antimonpentachlorid reagieren, neben Anthrachinon nachzuweisen. Man kocht etwa 0,5 g Substanz mit CCl_4 gründlich aus, filtriert heiß und versetzt das Filtrat noch heiß mit dem Reagens, worauf z. B. Anthracen und Carbazol Grünfärbungen geben (Hilpert u. Wolf).

[3]) O. Tunmann, Pharm. Zentralh. **53** (1912) 1005.

Gold- bis orangegelb glänzende Blättchen oder orangegelbes Pulver. Smp. 190—192°. Sublimierbar. Schwer in Wasser und Weingeist löslich, leichter in (etwa 10 Teilen) heißem Eisessig.

Chrysophansäure (Dioxy-methylanthrachinon)

$$C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_5 . CH_3(OH)_2O_2.$$

In vielen Abführdrogen.

Gelbe, nadelförmige Kristalle. Smp. 196°. Nicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, auch in siedendem, leichter in (31 Teilen) Chloroform und in (71 Teilen) Benzol.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, ebenso in Aetzalkalien; in Alkalicarbonaten nur in der Hitze wenig löslich.

Acetyl-Chrysophansäure $C_{17}H_{12}O_5$. Blaßgelbe Blättchen. Smp. 208°.

Chrysarobin $C_{15}H_{12}O_3$. Hauptbestandteil des Goa- oder Ararobapulvers.

Gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Essigäther). Smp. 204°. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist, auch in siedendem (in 150 Teilen) löslich. Unlöslich in verdünnter Kalilauge, löslich in konzentrierter (wie auch in Schwefelsäure) mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Die alkalische Lösung wird an der Luft (rascher beim Schütteln) rot (durch Entstehung von Chrysophansäure).

Die benzolische Lösung zeigt zwei Streifen im Grün.

Frangula-Emodin (Trioxymethylanthrachinon)

$$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O = C_{14}H_4 . CH_3(OH)_3O_2 + H_2O.$$

In vielen Abführdrogen.

Rotgelbe, nadelförmige, glänzende Kristalle. Smp. 255°. Löslich in Natriumcarbonatlösung und Ammoniak, in letzterem mit roter, schwach bläulicher Farbe.

Triacetylverbindung $C_{21}H_{16}O_8 = C_{14}H_4CH_3(O . CH_3CO)_3O_2$. Gelbe Nadeln. Smp. 196—197°.

Aloë-Emodin $C_{15}H_{10}O_5$. In Aloë und Sennesblättern. Orangerote Nadeln. Smp. 223—224°.

Triacetylverbindung. Smp. 170°.

Nachweis von Oxychinonen (A. Brissemoret und R. Combes)[1].

Die Lösung von 0,05 g Oxychinon in 10 ccm 90 %igem Weingeist wird in einer Porzellanschale mit 5 ccm einer 5 %igen Nickelacetatlösung versetzt.

Benzolderivate: Perezon[2]), Embeliasäure. Färbung blau; Niederschlag.

---

[1]) A. Brissemoret u. R. Combes, Journ. Pharm. Chim. 25 (1907) 53.

[2]) ***Perezon*** (Pipitzahoinsäure) $C_{15}H_{20}O_3$. In der Wurzel von *Trixis Pipitzahuae* oder *Drumerilia Humboldtia*. Goldglänzende Blättchen. Smp. 103 bis 105° (korr.) nach Erweichen bei 102°. Sublimierbar, mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, leicht in Weingeist u. dgl., in Kalilauge mit violetter Farbe.

Geht durch Erhitzen in Pipitzol $C_{15}H_{20}O_3$ über: Farblose Täfelchen (aus Weingeist). Smp. 140—141° (korr.).

Naphthalinderivate: Juglon, Chinon von Drosera intermedia. Färbung violett; kein Niederschlag.

Anthrazenderivate: Chrysophansäure, Emodin. Färbung rosa, kein Niederschlag.

Man dampft dann auf dem Dampfbad zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit 10 ccm 0,2 %oiger Salzsäure auf und schüttelt, ohne vorher zu filtrieren, mit 10 ccm Chloroform. Die Chloroformlösung läßt man auf einem Stück Filtrierpapier von 6 cm Seitenlänge verdunsten und läßt Ammoniakdämpfe darauf einwirken. Bei den Benzolderivaten tritt blaue, bei den Naphthalinderivaten violette, bei den Anthrazenderivaten rote Färbung ein.

Um Oxychinone in den Pflanzen nachzuweisen, zieht man 10 g Material während 24 Stunden kalt mit 50 ccm absolutem Aether aus, filtriert und läßt verdunsten. Der Rückstand wird in 10 ccm Weingeist gelöst und wie oben weiter behandelt.

Oxyde.

Cineol (Eucalyptol, Cajeputol) $C_{10}H_{18}O$ =

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & H_3C\,.\,C\,.\,CH_3 & CH_2 \\ H_2C & O & CH_2 \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array}$$

In zahlreichen ätherischen Oelen, unter anderem den von Wurmsamen (*Artemisia maritima*), Eucalyptusarten, Cajeput (*Melaleuca leucadendron*).

Farblose Flüssigkeit, die, durch Abkühlung erstarrt, bei + 1,5° schmilzt. Sdp. 176°. Spez. Gew. 0,927 (20°). Optisch inaktiv. Geruch charakteristisch.

Ist gegen kalte Permanganatlösung beständig.

Dibromid $C_{10}H_{18}O\,.\,Br_2$. Durch Zusatz von Brom zu einer gut gekühlten Petrolätherlösung von Cineol.

Hydrobromid $C_{10}H_{18}O\,.\,HBr$. Durch Einleiten von HBr unter Kühlung. Smp. 56—57°. Kristalle, die sich mit Wasser wieder in die Komponenten zersetzen.

Jodid $C_{10}H_{18}O . J_2$. Grüne glänzende Kriställchen. Durch Schütteln mit gesättigter wäßriger Jodjodkaliumlösung. Gibt mit weingeistiger Kalilauge wieder Cineol.

Resorzinverbindung $2 C_{10}H_{18}O + C_6H_6O_2$. Durch Eintragen von Resorzin in erwärmtes Cineol und Erkaltenlassen, auch durch Schütteln von Cineol mit 50%iger Resorzinlösung. Lange glänzende rhombische Blätter. Smp. unscharf bei 80—85°. In Wasser schwer löslich, schmilzt auf siedendem Wasser und kristallisiert beim Abkühlen wieder.

Jodolverbindung $C_4J_4NH . C_{10}H_{18}O$. Man trägt in erwärmtes Cineol Jodol bis zur Sättigung ein. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung aus und kann aus Benzol umkristallisiert werden. Gelbgrüne Blättchen. Smp. 112°. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird Cineol regeneriert.

Nachweis des Cineols neben anderen Verbindungen.

Zum Nachweis des Cineols besonders in ätherischen Oelen können sämtliche oben aufgeführte Verbindungen herangezogen werden. In manchen Fällen ist es von Vorteil, durch vorherige Oxydation mit Permanganat störende Bestandteile zu beseitigen.

Linalooloxyd $C_{10}H_{18}O_2$. Im mexikanischen Linaloeöl.

Dickflüssig. Sdp. 197—198° (758 mm). Spez. Gew. 0,9520 $\left(\frac{16^0}{16^0}\right)$. $n_{D_{16^0}} =$ 1,45567.

Phenylurethan $C_{17}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{17}O_2 . CONH . C_6H_5$. Smp. 59°. Nach Einwirkung von Phenylisocyanat wird mit Wasserdampf abdestilliert. Die Petrolätherlösung des Destillationsrückstandes hinterläßt beim Verdunsten das Phenylurethan, das noch wiederholt aus verdünntem Methyl- oder Aethylalkohol umkristallisiert wird.

Calameon $C_{15}H_{26}O_2$. Im Kalmusöl. Rhombisch-hemiëdrische Kristalle, nach Sublimation lange glänzende Nadeln. Smp. 168°. Linksdrehend. $[\alpha]_D =$ — 8,94°.

Anhang. ***Askaridol*** $C_{10}H_{16}O_2$. Im ätherischen Oel von Chenopodium ambrosioides L. var. anthelminticum Gray. Wahrscheinlich ein Peroxyd.

Flüssigkeit. Sdp. 96—97° (8 mm). Spez. Gew. 0,9985 (20°). $[\alpha]_D = + 0,7°$. $n_{D_{20}} = 1,4719$. Geruch widerlich. Beim Erhitzen auf 130—150° findet explosionsartige Zersetzung, auch Entzündung statt; eine heftige Reaktion tritt ebenfalls mit konzentrierter Ameisensäure ein. Mit gesättigter Ferrosulfatlösung zersetzt sich Askaridol unter Auftreten eines brennbaren Gases und von Isopropylalkohol; bei vorsichtiger Einwirkung bildet sich ein Glykol $C_{10}H_{18}O_3$. Letzteres liefert bei der Kalischmelze geringe Mengen von α-Oxythymochinon.

Elfter Abschnitt.

Ester.

Unter Estern im engeren Sinne versteht man die Substanzen, die entstehen, wenn die Hydroxylwasserstoffatome von Alkoholen durch Säureradikale ersetzt werden, im weiteren Sinne kann man auch noch die Phenolester mit einbeziehen. Alkohol- und Phenolester stimmen darin überein, daß sie durch geeignete Agentien (Wasser, besonders bei erhöhter Temperatur, Säuren, Alkalien, Enzyme) verseift werden[1]), d. h. einerseits die Säure, anderseits den Alkohol oder das Phenol liefern, aus denen sie dargestellt werden können, z. B.:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Essigsäureäthylester — Essigsäure — Aethylalkohol

$$C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + H_2O = C_6H_4(OH)COOH + C_6H_5OH$$

Salicylsäurephenylester (Salol) — Salicylsäure — Phenol

Da die Verseifung bei Verwendung von Wasser oder Säure bei einem Gleichgewicht halt macht, so kommt für analytische Zwecke nur die Verwendung alkalischer Verseifungsmittel in Betracht, und zwar verwendet man gewöhnlich alkoholische Kali- oder Natronlauge, indem man damit am Rückflußkühler erhitzt. Da die Verseifung bei erhöhter Temperatur rascher vor sich geht und manche Substanzen z. B. Wachse bei der Siedetemperatur des Weingeists nur langsam verseift werden, so wendet man gelegentlich Gemische an, die Erwärmung bei hohen Temperaturen zulassen, so einen Zusatz von Xylol, wenn weingeistige Kalilauge (Berg)[2]), von Glyzerin, wenn wäßrige Kalilauge zugesetzt war, auch die Lösung von Aetzkali in höheren Alkoholen. Ebenso wirkt Erhitzen unter Druck, so wenn man die Verseifung mit weingeistiger Kalilauge in einem verschlossenen Gefäß im siedenden Wasserbad vornimmt, oder wenn man im Autoklaven verseift. Zur Verseifung von Fetten wendet man ge-

---

[1]) Verseift man Glyzerinester mit ungenügender Menge weingeistiger Kalilauge, so erhält man die Aethylester der betreffenden Säuren neben Glyzerin, ebenso wenn man mit schwach angesäuertem Alkohol erwärmt (Alkoholyse).

[2]) Berg, nach Pharm. Zentralh. 51 (1910) 555.

legentlich auch das Natriumalkoholat an und zwar kann man nach Kossel und Obermüller[1]) auf 100—150 g Fett, die man in Aether gelöst hat, so viel Natriumalkoholat hinzufügen, als man durch Auflösen von 10 g Natrium in 150—200 ccm absolutem Alkohol erhält; man wendet jedoch besser die doppelte oder dreifache Natriummenge an. Zur Verseifung läßt man 24 Stunden stehen.

Zum Nachweis der Ester ist es fast immer nötig, sie zu verseifen und die Verseifungsprodukte zu identifizieren, da die übrigen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Geruch u. dgl. selten allein zur Identifizierung genügen.

Alkoholester.

Die Ester der Alkohole sind meist Flüssigkeiten, oder feste Körper, selten Gase, deren Eigenschaften je nach der Art der sie zusammensetzenden Alkohole und Säuren recht verschieden sein können. Weitgehende Unterschiede bestehen vor allem zwischen den neutralen und den sauren Estern mehrwertiger Säuren.

Die neutralen Ester der einwertigen Alkohole sind eigenartig, häufig angenehm riechende Flüssigkeiten, die meist unzersetzt destilliert werden können. Doch zerfallen die Ester tertiärer Alkohole beim Erhitzen leicht unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B.:

$$(CH_3)_2 . C . C_2H_5 . O . CH_3CO = (CH_3)_2C : C_2H_4 + CH_3COOH$$

und auch die Ester hochmolekularer Fettsäuren lassen sich häufig nur im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Ester mehrwertiger Alkohole sind nur zum Teil unzersetzt destillierbar.

Die neutralen Ester sind gewöhnlich in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol u. dgl. löslich; doch lösen sich die Ester höherer Alkohole auch in Weingeist häufig nur schwer.

Die sauren Ester mehrwertiger Säuren, z. B. Aethylschwefelsäure $C_2H_5SO_4H$, haben noch den Charakter von Säuren und können demgemäß Salze bilden. Sie sind häufig leicht in Wasser löslich und nicht unzersetzt destillierbar.

Hat man zur Analyse der Ester verseift, so erfolgt die weitere Aufarbeitung in verschiedener Weise, je nach den zu erwartenden Eigenschaften der bei der Verseifung entstandenen Säuren und Alkohole.

1. Sind Säure und Alkohol flüchtig, so wird man zunächst aus der alkalischen Flüssigkeit den Alkohol abdestillieren und dann nach dem Ansäuern (mit Phosphor- oder Schwefelsäure) die Säure. Ist

[1]) Kossel u. Obermüller, Zeitschr. f. physiol. Chem. **14** (1890) 599.

nur der Alkohol flüchtig, so wird dieser gleichfalls aus der alkalischen Flüssigkeit abdestilliert.

2. Sind Säure oder Alkohol nicht flüchtig, so wird es häufig möglich sein, sie mit irgend einer Flüssigkeit zu extrahieren, den Alkohol wieder bei alkalischer Reaktion und die Säure nach dem Ansäuern.

3. Falls 1. u. 2. nicht zutreffen, kann man nicht selten so vorgehen, daß man die Säure in unlösliche Verbindungen etwa von Blei, Barium, Calcium überführt und dann den Alkohol extrahiert.

Einzelne Bestandteile kann man gelegentlich wohl auch ohne vorhergehende Verseifung mit Lauge nachweisen, so den Essigsäurerest in nicht riechenden Estern allgemein dadurch, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, worauf der Geruch nach Essigäther auftritt. Auch andere Säuren und Alkohole, die typisch riechende Ester geben, kann man in analoger Weise nachweisen.

Trennungen neutraler Ester voneinander

können meist nur durch physikalische Methoden (fraktionierte Destillation u. dgl.) ausgeführt werden. Die Ester gesättigter Fettsäuren geben keine Verbindungen, mit deren Hilfe eine Abscheidung erfolgen könnte. Für Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren, ungesättigten Säuren usw. kommen die Methoden in Betracht, die bei den betreffenden Säuren behandelt wurden. Dasselbe gilt im allgemeinen für die Trennung der Ester von anderen Substanzen.

I. Ester anorganischer Säuren.

Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure (allgemeine Formel R . O . NO) sind durch folgende Reaktionen charakterisiert: 1. Die Verseifung erfolgt in normaler Weise, bei den niederen Gliedern auch schon durch Säuren, leicht. 2. Reduziert man mit Zinn- und Salzsäure, so wird der Stickstoff in Form von Ammoniak oder Hydroxylamin abgespalten. Durch diese Reaktionen unterscheiden sie sich von den isomeren Nitroalkylen (siehe S. 475), die Alkaliverbindungen geben und bei der Reduktion Amine liefern. Außerdem ist ihr Siedepunkt höher als der der Ester der salpetrigen Säure.

Methylnitrit $CH_3O_2N = CH_3O . NO$. Gas, das zu einer bei -12^0 siedenden Flüssigkeit verdichtbar ist.

Aethylnitrit $C_2H_5O_2N = C_2H_5O . NO$. Im Spiritus aetheris nitrosi.

Flüssigkeit von äpfelartigem Geruch. Sdp. 17°. Spez. Gew. 0,900 (15°). In Wasser schwer löslich. Ueberschichtet man ein frisch hergestelltes Gemisch gleicher Teile Ferrosulfatlösung (10%ig) und konzentrierte Schwefelsäure mit Aethylnitrit, so entsteht eine braune Zone; ebenso auf einer Lösung von Ferrosulfat in konzentrierter Salzsäure.

Amylnitrit (Salpetrigsäure-Isoamylester)

$$C_5H_{11}O_2N = C_5H_{11}O . NO.$$

Fruchtartig riechende und brennend schmeckende, kaum gelbliche Flüssigkeit. Sdp. 97—99°. Spez. Gew. 0,880 (15°). Verhält sich gegen Reagentien wie Aethylnitrit.

Ester der Salpetersäure.

Die Ester der Salpetersäure explodieren bei raschem Erhitzen oder durch Schlagentzündung. Die Verseifung kann komplizierter verlaufen, als das normale Verseifungsschema vorhersehen läßt. Als Nebenprodukte treten dann Oxydationsprodukte des Alkohols und Nitrite auf, weil, anscheinend infolge des Charakters der Salpetersäure als Persäure, der Alkohol unter gleichzeitiger Reduktion des Nitrats oxydiert wird. Reduktion mit naszierendem Wasserstoff führt zur Abspaltung des Stickstoffs in Form von Hydroxylamin.

Methylnitrat $CH_3O_3N = CH_3O . NO_2$. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 66°. Spez. Gew. 1,186 (20°).

Aethylnitrat $C_2H_5O_3N = C_2H_5O . NO_2$. Farblose Flüssigkeit. Smp. — 112°. Sdp. 86° (87,6°). Spez. Gew. 1,112 (15°).

Nitroglyzerin (Glyzerintrinitrat) $C_3H_5N_3O_9 = \begin{array}{l} CH_2O . NO_2 \\ | \\ CHO . NO_2 \\ | \\ CH_2O . NO_2 \end{array}$.

Farblose oder blaßgelbe ölige, süßlich schmeckende Flüssigkeit. Wirkender Bestandteil des Dynamits. Giftig. Erstarrt bei niederer Temperatur zu einer aus Nadeln bestehenden Masse vom Smp. 13° (2,8—2,9°). Beginnt bei 50—60° sich zu zersetzen. Sehr explosiv. Im Vakuum und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Spez. Gew. 1,6009 (15°). Löslich in 800 Teilen Wasser, 4 Teilen absolutem Alkohol, etwas schwerer in Methylalkohol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und kaum in Glyzerin. Mischbar mit Aether, Chloroform, Eisessig, Phenol.

Beim Verseifen mit wäßriger Kalilauge wird Glyzerin zurückgebildet; bei Verseifung mit weingeistiger Kalilauge treten Nebenreaktionen (vgl. oben) auf und es entstehen unter anderem Nitrit, Alkalicyanid, Ammoniak, α, α-Glyzerindinitrat, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Kohlensäure (Berl und Delpy)[1].

Reaktionen:

1. Man saugt eine Spur Nitroglyzerin in eine Kapillarröhre auf und erhitzt: Explosion.

2. Reaktionen der Salpetersäure entweder nach Verseifung mit wäßriger Lauge oder einfacher direkt die folgenden: a) Mit Bruzin und konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung. b) Mit Anilin und konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung, die auf Zusatz von Wasser in Grün übergeht (Santesson)[2].

3. Nachweis des Glyzerins nach der Verseifung siehe S. 98.

4. Physiologische Reaktion: Beim Frosch Tetanus.

Nachweis des Nitroglyzerins neben anderen Verbindungen[3].

Man extrahiert zunächst mit Aether, feste Substanzen fein gepulvert, im Soxhletapparat. Den Aether läßt man freiwillig verdunsten und nimmt den Rückstand, wenn nötig, mit wenig Weingeist auf, den man abermals verdunsten läßt. Mit dem Rückstand stellt man die Reaktionen des Nitroglyzerins an.

Stärkenitrate.

Stärkexyloidin $C_6H_9(NO_2)O_5$ (?). Weiße körnige Substanz. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether. Verpufft bei 180°.

Stärketrinitrat $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ (?). Weißes Pulver. Löslich in Aceton und Essigäther. Verpufft bei 194°.

Cellulosenitrate[4] (sog. Nitrocellulosen). Die Nitrierungsprodukte der Cellulose besitzen je nach dem Nitrierungsgrade etwas verschiedene Eigenschaften. Gemeinsam sind ihnen nach Eder[5] folgende:

---

[1]) Berl und Delpy, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 1421.

[2]) Santesson, nach Jahresber. d. Pharmazie **41** (1906) 182.

[3]) Quantitative Trennung des Nitroglyzerins von nitrosubstituierten Verbindungen siehe A. L. Hyde, Journ. Amer. Chem. Soc. **35** (1913) 1173; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1519.

[4]) Darauf, daß die Cellulosenitrate sich nicht von unveränderter Cellulose, sondern von Hydro- und Oxycellulosen ableiten können, kann hier nur hingewiesen werden.

[5]) Eder, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1880) 175.

1. Mit Alkalien behandelt bilden sie Alkalinitrat neben Nitrit [1]).

2. Konzentrierte Schwefelsäure treibt in der Kälte fast alle Salpetersäure aus.

3. Durch Kochen mit Ferrosulfat und Salzsäure wird der gesamte Stickstoff zu Stickoxyd reduziert.

Die meisten Cellulosenitrate lösen sich in Aceton und Nitromethan, viele (s. Collodiumwolle) in Aether-Alkohol, Essigäther, Amylacetat, Benzol usw. Die Lösungen der Cellulosenitrate sind durch Viskosität ausgezeichnet.

Nitrierte Baumwolle zeigt, im Gegensatz zur unveränderten, nur noch schwache Doppelbrechung; bei den höher nitrierten Cellulosen zeigt sich im polarisierten Licht Blaufärbung [2]).

Die Cellulosenitrate sind leicht verbrennlich; sie sind zum Teil Explosivstoffe. Ihr Verhalten beim Erhitzen hängt vom Grade der Nitrierung ab (vgl. Collodiumwolle und Schießbaumwolle).

Reduktionsmittel wirken auf die Cellulosenitrate verschieden ein, jedoch, wie es scheint, nie so, daß das Ausgangsprodukt zurückgebildet wird. Durch Ammonium- oder Natriumhydrosulfid entsteht Acidcellulose (künstliche Seide, sog. Nitrocelluloseseide oder Chardonnetseide), durch Ferrochlorid Oxycellulose.

Mit Jodjodkalium färben sich die Cellulosenitrate braun; wäscht man sie dann mit Wasser, so verhalten sie sich je nach dem Nitrierungsgrade verschieden. Sie bleiben desto mehr gefärbt, je niederer ihr Nitrierungsgrad ist; Schießbaumwolle verliert die Färbung beim Auswaschen [3]). Mit Jod und Schwefelsäure färben sich die Cellulosenitrate braun (Cellulose blau) und verlieren die Färbung beim Auswaschen wieder.

Für das Verhalten der Cellulosenitrate gegen Farbstoffe ist ihre Gewinnungsweise entscheidend. So färben sich niedrig nitrierte, mit verdünnten Säuren erhaltene, Cellulosenitrate stark mit Methylenblau,

---

[1]) Die Reaktion der Cellulosenitrate mit den Alkalien ist eine sehr komplizierte, die je nach Art und Konzentration des Alkali verschieden verläuft. Bei Anwendung von starken Alkalien entstehen infolge Oxydation mehrere aliphatische Oxysäuren. Näheres siehe E. Berl und A. Fodor, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **5** (1910) 254, 269, 296; Chem. Zentralbl. **1910** II, 875, 1039.

[2]) Nach H. Ambronn (Kolloid-Zeitschr. **13** [1913] 200) sinkt die Doppelbrechung zunächst mit steigendem Stickstoffgehalt, geht dann bei ca. 11,8 % N durch Null hindurch und steigt dann wieder. Ebenda auch weitere Angaben über die optischen Eigenschaften von Cellulosen und Cellulosenitraten.

[3]) Lunge und Bebie, Zeitschr. f. angew. Chem. **14** (1901) 567.

Cellulosenitrate, die mit konzentrierten Säuregemischen hergestellt waren, schwach [1]).

Cellulosenitrate sind Bestandteile des Celluloids [2]), der Collodiumwolle und der Schießbaumwolle.

Collodiumwolle (Colloxylin). Ist ein Gemisch von viel Dinitrocellulose $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit wenig Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ [3]). Im äußeren Aussehen der Baumwolle gleich. Unlöslich in Wasser, reinem Weingeist und reinem Aether, löslich im Gemisch von Alkohol und Aether, in Methylalkohol und Essigäther. Die Lösung in Aether-Alkohol hinterläßt beim Verdunsten ein zusammenhängendes Häutchen (charakteristisch für Dinitrocellulose). Verbrennt offen erhitzt langsam ab.

Schießbaumwolle. Besteht im wesentlichen aus Trinitrocellulose (siehe oben), vielleicht auch aus $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$, jedenfalls aus höher nitrierten Cellulosen. Unlöslich in Aether-Alkohol, löslich in Essigäther und Aceton, in denen sie vorher gallertartig aufquillt. Im äußeren Aussehen der Baumwolle ähnlich, eventuell schwach gelblich. Verbrennt, wenn entzündet, rasch ab. Verpufft, wenn man sie auf 150—170° erhitzt. Explodiert durch Schlag und Druck, noch besser, wenn sie durch Knallquecksilber zur Entzündung gebracht wird.

Xyloidine [4]). Wenig löslich in Weingeist-Aether, leicht in Eisessig und Essigsäureanhydrid, teilweise in Aceton, quellen in Amylacetat. Verpuffen bei 196—197°. Brennen angezündet verhältnismäßig langsam ab. Färben sich mit Jodkalium schmutziggelb bis grüngelb (Gegensatz zu Collodiumwolle). Werden in wenigen Stunden von konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd aufgelöst (Gegensatz zu Collodiumwolle).

Ester der Schwefelsäure.

a) Estersäuren.

Die Estersäuren der Schwefelsäure (saure Ester, Alkylschwefelsäuren) sind farblose Flüssigkeiten, die den Charakter einbasischer Säuren haben. Nicht unzersetzt destillierbar. Mischbar mit Wasser

---

[1]) Lunge und Bebie, Zeitschr. f. angew. Chem. **14** (1901) 510.

[2]) Im Celluloid ist die Explosivität der Cellulosenitrate durch Zusatz von Kampher oder dessen Ersatzmittel aufgehoben. Die noch verbleibende Entzündlichkeit kann durch anorganische Zusätze herabgesetzt werden.

[3]) Alle Angaben über das Vorkommen bestimmter Verbindungen bei den Nitrierungsprodukten der Cellulose sind unsicher und drücken meist nur den Nitrierungsgrad aus.

[4]) Ein Nitrierungsprodukt der Stärke führt ebenfalls die Bezeichnung Xyloidin.

und Weingeist, nicht mit Aether. Leicht verseifbar, so schon durch Kochen der wäßrigen Lösung. Durch Vakuumdestillation gehen sie unter Abspaltung von Schwefelsäure in die neutralen Ester über:

$$\underset{\text{Methylschwefelsäure}}{2CH_3SO_4H} = \underset{\text{Dimethylsulfat.}}{(CH_3)_2SO_4} + H_2SO_4$$

Durch Erhitzen ohne Vakuum liefern sie Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5SO_4H} = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4} + H_2SO_4$$

Methylschwefelsäure $CH_4SO_4 = CH_3SO_4H$. Dicke Flüssigkeit, die bei -30^0 noch nicht erstarrt.

Aethylschwefelsäure $C_2H_6SO_4 = C_2H_5SO_4H$. In Mixtura sulfurica acida. Dickliche Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,316 (16^0).

b) Neutrale Ester.

Zerfallen mit Wasser in Alkylschwefelsäure und Alkohol.

Dimethylsulfat [1] $C_2H_6SO_4 = (CH_3)_2SO_4$. Flüssigkeit. Sdp. 188^0.

Diäthylsulfat [1] $C_4H_{10}SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4$. Flüssigkeit. Smp. $-24{,}5^0$. Sdp. 208^0 (unter Zersetzung).

Ester der Phosphorsäure.

Glyzerinphosphorsäure $C_3H_9O_6P = C_3H_5(OH)_2O \cdot PO_3H_2$. In optisch aktiver Form Bestandteil der Lecithine. Sirupöse, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen teilweise zerfällt unter Bildung des Diesters $O \cdot PO{<}(OCH_2)_2{>}CHOH$. Zweibasische Säure. Die Salze geben mit Bleiacetat Niederschlag, nicht aber, solange keine Zersetzung stattgefunden hat, mit den Phosphorsäurereagentien Magnesiamixtur und Ammoniummolybdat; nach dem Erhitzen der wäßrigen Lösungen fallen die Reaktionen auf Phosphorsäure positiv aus.

Phytin. Ca- und Mg-Salz einer Inositphosphorsäure

$$C_6H_6[OPO(OH)_2]_6.$$

Diese wird durch Säuren in Inosit (siehe S. 103) und Phosphorsäure gespalten.

Phosphatide.

Phosphatide sind Phosphorsäureester, die neben einem oder mehreren Molekülen Phosphorsäure Glyzerin (oder eventuell einen anderen Alkohol) und Cholin (oder einen oder mehrere andere N-haltige Körper) enthalten. Ihre wichtigsten Vertreter sind die Lecithine.

---

[1]) Man hüte sich, die Dämpfe einzuatmen.

Lecithine. Allgemeine Formel:

$$C_3H_5 \begin{cases} O.CO.C_nH_{2n+1} \\ O.CO.C_nH_{2n-1 \text{ oder } 3} \\ O.P\begin{cases} \diagup O \\ -O.C_2H_4.N(CH_3)_3OH \\ \diagdown OH \end{cases} \end{cases}$$ [1])

Weit verbreitet im Tier- und Pflanzenreich.

Die bisher dargestellten, auch das Eierlecithin, sind wahrscheinlich stets Gemische mehrerer Lecithine[2]).

Wachsähnliche Massen, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und Chloroform, auch in heißem Aceton löslich sind. Mit Wasser können sie kolloide Lösungen bilden, aus denen durch Salze das Lecithin ausgefällt wird. Auch Säuren und Basen lösen, bewirken jedoch bald Zersetzungen. In der Regel rechtsdrehend.

Die weingeistige Lösung gibt Niederschläge mit Cadmium- oder Platinchlorid.

Die ätherische Lösung wird durch Zusatz von wenig gesättigter weingeistiger Magnesiumchloridlösung quantitativ gefällt (Nerking).

Kocht man mit Basen, etwa Barytwasser, so findet Verseifung statt. Die Spaltungsprodukte sind: Phosphorsäure, Glyzerin, Cholin[1]) und Fettsäuren, unter denen Palmitin- und Stearinsäure, daneben niedere Homologen, wahrscheinlich Myristinsäure, und außerdem ungesättigte Fettsäuren, wie Oelsäure, Linolsäure oder Linolensäure, vorkommen können.

Verascht man unter Zusatz von Soda und Salpeter, so hinterbleibt der gesamte Phosphor als Phosphat.

Nachweis von Lecithin (eventuell anderen Phosphatiden).

Man stellt sich weingeistige Auszüge der fein gepulverten Substanzen her, verdunstet den Weingeist und verascht zum Nachweis des Phosphors mit Soda und Salpeter, oder man verseift den Rückstand des Alkohollöslichen mit Barytwasser und weist die einzelnen Verseifungsprodukte (siehe oben) nach.

Nachweis von Eierlecithin in Flüssigkeiten (C. Casanova)[3]).

Man erhitzt die Flüssigkeit zur Entfernung etwa vorhandenen Alkohols längere Zeit auf 50—60°, zieht dann mit Aether aus, versetzt die konzentrierte

---

[1]) An Stelle des Cholins können, wie es scheint, auch andere Basen vorkommen.

[2]) Trennung des Cholinlecithins von Aminoäthylalkohollecithin siehe G. Trier, Zeitschr. physiol. Chem. 86 (1913) 141.

[3]) Casanova, nach Pharm. Ztg. 56 (1911) 901.

ätherische Lösung mit 2 ccm 10%iger Ammonmolybdatlösung und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure: Kirschrote Zone, die allmählich über Grüngelb in Tiefblau übergeht.

Protagon. Eine im Gehirn vorkommende Substanz, die als eine Verbindung eines Phosphatids mit einem Cerebrosid betrachtet wird. (Die Cerebroside sind Galaktoside, deren zweiter Komponent ein N-haltiger, P-freier Körper ist.) . Sie geben mit konzentrierter Schwefelsäure Purpurfärbung.

Das Protagon ist ein lockeres weißes Pulver oder, wenn aus 85(Vol.)%igem Alkohol (bei 45° gelöst) ausgeschieden, Kugeln oder Gruppen feiner Nadeln. Unlöslich in Wasser; quillt damit unter teilweiser Zersetzung auf; in frisch gefälltem Zustand in warmem Aether löslich.

Jecorin. Schwefelhaltiges Phosphatid, vielleicht ein Gemisch. In der Leber verschiedener Tiere.

Hygroskopische, erdige Masse. Quillt mit Wasser auf und wird daraus durch Salzlösungen gefällt. Verseifung liefert unter anderem die Spaltungsprodukte des Lecithins und Glykose.

Ester der arsenigen Säure.

Arsenigsäureglyzerinester $C_3H_5AsO_3$. Butterähnliche Substanz, die bei 50° zu schwerflüssiger Flüssigkeit schmilzt. Sdp. 150° (30 mm).

Ester der Kohlensäure.

Glyzerincarbonat (Tricarbin) $C_9H_{10}O_3 = (C_3H_5)_2 . (OCO_2)_3$.

Kristallinische Substanz. Smp. 148°. In heißem Wasser unter Verseifung löslich. Schwer löslich in Weingeist, nicht in Aether, Benzol und Benzin. Kann große Mengen von Flüssigkeit aufnehmen, ohne seine pulverige Beschaffenheit zu verlieren.

II. Ester organischer Säuren.

Ester einwertiger Alkohole.

(Siehe die Tabellen S. 426—431.)

Ester einer Ketosäure.

Acetessigester $C_6H_{10}O_3 = CH_3CO . CH_2COOC_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 180,6—181,2°. Spez. Gew. 1,0282 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Weingeist u. dgl. Gibt mit Natriumbisulfit eine kristallinische Verbindung.

Semioxamazon

$$C_7H_{13}N_3O_3 = CO\lt\begin{matrix}NH_2\\NH . N:C . CH_3 . CH_2 . COOC_2H_5\end{matrix}$$

Feine Nadeln. Smp. 125—127°. Löslich in Wasser und heißem Weingeist.

Acetessigester gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Mit Nitroprussidnatrium und Alkali tritt rotbraune, durch Essigsäure nicht veränderte Färbung ein. Mit m-Dinitrobenzol und Alkali kirschrot.

Kocht man mit Schwefelkohlenstoff und Alkali, so entsteht tieforange Färbung (Aceton nur schwach gelblich).

Ester von Monamiden zweibasischer Säuren.

Ester der Carbaminsäure (Urethane).

Die Urethane sind gut kristallisierende Körper, von denen die niederen Glieder leicht, die höheren schwer in Wasser löslich sind. Löslich auch in Weingeist und Aether. Durch die Aetzalkalien findet Zerlegung unter Bildung des entsprechenden Alkohols, Kohlensäure und Ammoniak statt, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylurethan}}{CO{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}} + 2NaOH = Na_2CO_3 + NH_3 + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Mit Ammoniak erhitzt liefern sie Harnstoff. Sie kondensieren sich mit Aldehyden bei Gegenwart starker Salzsäure zu schwer löslichen Verbindungen.

Methylurethan (Carbaminsäuremethylester)

$$C_2H_5NO_2 = NH_2COOCH_3.$$

Tafelförmige Kristalle. Smp. 57—58°; 52°. Sdp. 177°. Leicht in Wasser löslich.

Aethylurethan (Urethan, Carbaminsäureäthylester)

$$C_3H_7NO_2 = NH_2COO \,.\, C_2H_5.$$

Schlafmittel. Kleine Tafeln oder stäbchenförmige Kristalle. Smp. 50°. Sdp. 184°[1]). Leicht löslich in Wasser, Weingeist u. dgl. Geschmack kühlend.

Zerfällt mit weingeistiger Kalilauge in Kaliumcyanat und Weingeist. Beim Kochen mit wäßriger Lauge tritt Ammoniak auf. Erwärmen mit wäßriger Lauge und Jod gibt Jodoform.

Quecksilberchlorid + Kalilauge, ebenso alkalische Kupferlösung gibt weißen, Silbernitrat + Kalilauge gelbroten Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von 0,04 g Urethan in 5 ccm Wasser mit 5 ccm Natronlauge und 2 ccm Neßlers Reagens, so entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag, der bei längerem Stehen gelb, beim Aufkochen rasch braun wird (Schuster)[2]).

---

[1]) Sublimiert nach anderer Angabe unzersetzt bei 171°.

[2]) Schuster, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins 50 (1912) 271.

II. Ester organischer Säuren.

Ester einwertiger Alkohole.

Name	Formel	Erstarrungspunkt E oder Schmelzpunkt F	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
		Ester gesättigter einbasischer Fettsäuren.			
Ameisensäuremethylester	$HCOOCH_3$	E — 99,75°	31,75°; 32,3°	0,98597 $\left(\frac{11,5^0}{4^0}\right)$	—
Ameisensäureäthylester	$HCOOC_2H_5$	E — 80,5°	54,05°; 54,4°	0,94801 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 0,917—0,918 (15°)	—
Ameisensäureallylester	$HCOOC_3H_5$	—	83,6° (768 mm)	0,948 (18°)	—
Ameisensäureisoamylester	$HCOOC_5H_{11}$	—	123,3°	0,8943 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Orthoameisensäureäthylester	$CH(OC_2H_5)_3$	—	145—146°	0,8971 (18°)	„Aethon“
Essigsäuremethylester	CH_3COOCH_3	E — 98,05°	56,95°; 57,5°	0,9410 $\left(\frac{14,3^0}{4^0}\right)$	—
Essigsäureäthylester (Essigäther)	$CH_3COOC_2H_5$	E — 83,4°	77,15°	0,9028 $\left(\frac{18^0}{4^0}\right)$; 0,906 (15°); 0,92454 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	Löslich in 17 Teilen Wasser
Essigsäureallylester	$CH_3COOC_3H_5$	—	105°; 103—103,5° (753 mm)	0,9376 (0°)	—
Essigsäurepropylester	$CH_3COOC_3H_7$	F — 92,5°	101,6°; 102°	0,9101 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Essigsäureisopropylester			92°	0,9166 (0°)	—

Essigsäure-n-butylester	$CH_3COOC_4H_9$	—	125°; 124,4°	0,8817 (20°)	—
Essigsäure-isobutylester [1]			116°; 116,5°	0,8921 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Essigsäure-n-amylester	$CH_3COOC_5H_{11}$	—	147,6°; 148,4° (737 mm)	0,8792 (20°)	—
Essigsäure-isoamylester [2]			138,5—139° (758 mm)	0,8762 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$	—
Essigsäurehexylester [3]	$CH_3COOC_6H_{13}$	—	168—169°; 177°	0,889 (17,5°)	—
Essigsäureoctylester [4]	$CH_3COOC_8H_{17}$	—	206—208°; 210°	0,8717 (16°)	—
Essigsäurecitronellylester [5]	$CH_3COOC_{10}H_{19}$	—	119—121° (15 mm)	0,8928 (17,5°)	$[\alpha]_D = +2,37^0$
Essigsäuregeranylester [6]	$CH_3COOC_{10}H_{17}$	—	242—245°; 129—130,5° (14,5 mm)	0,9388 (0°)	Löslich in 16⅔ Teilen 70%igem Weingeist (trüb)
Essigsäurenerylester [7]	$CH_3COOC_{10}H_{17}$	—	134° (25 mm)	0,917 (15°)	—
Essigsäurelinalylester [8]	$CH_3COOC_{10}H_{17}$	—	198—199°; 100—102° (10 mm)	0,898 (15°)	$[\alpha]_D = -6^0$ Löslich in 4,2 Teilen 70%igem Weingeist
Essigsäure-l-menthylester [9]	$CH_3COOC_{10}H_{19}$	—	227—228°; 108° (15 mm)	0,9185 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	$[\alpha]_D = -79,2^0$
Essigsäure-d-bornylester [10]	$CH_3COOC_{10}H_{17}$	F + 29°	221°; 227°	0,991 (16°)	$[\alpha]_D = +45,6^0$ Löslich in 3⅓ Teilen 70%igem Weingeist
Essigsäureterpinylester [11]	$CH_3COOC_{10}H_{17}$	—	105—110° (10—11 mm)	0,957 (18°)	—
Essigsäurebenzylester [12]	$CH_3COOC_7H_7$	—	215,5—216°	1,057 (16,5°)	Löslich in 2 Teilen 70%igem Weingeist
Propionsäureäthylester	$C_2H_5COOC_2H_5$	E − 73,9°	99,1°; 98,8°	0,8964 (16°)	—
Buttersäuremethylester [13]	$C_3H_7COOCH_3$	—	102,3°	0,9200 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Buttersäureäthylester [14]	$C_3H_7COOC_2H_5$	F − 93,3°	119,9°	0,8995 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Valeriansäureäthylester	$C_4H_9COOC_2H_5$	—	144,6° (736,5 mm)	—	—

[1]) Riecht nach Ananas. [2]) Im „Birnöl". Riecht und schmeckt birnenähnlich. [3]) Im ätherischen Oel von *Heracleum sphondylium.* [4]) Ebenda und in *Heracleum giganteum.* [5]) Unter anderem im Citronell- und Pelargoniumöl. [6]) Unter anderem im Palmarosa- und Lavendelöl. [7]) Im Orangenblüten- und Petitgrainöl. [8]) Unter anderem im Oel von Aurantiaceen und Lavendel. [9]) Im Pfefferminzöl. [10]) Unter anderem in Koniferenölen und Baldrian. [11]) Unter anderem im Oel von Fichtennadeln und Cardamomen. [12]) Unter anderem im Jasminblütenöl. [13]) Riecht nach Reinetten. [14]) „Ananasäther".

Name	Formel	Erstarrungspunkt E oder Schmelzpunkt F	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
Isovaleriansäureäthylester[1])	$C_4H_9COOC_2H_5$	—	134,3°	0,8851 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Isovaleriansäureisoamylester[2])	$C_4H_9COOC_5H_{11}$	—	188°; 190,3°	0,8700 (0°)	—
Capronsäureäthylester[4])	$C_5H_{11}CO . OC_2H_5$	—	166° (166,9—167,3°; 738 mm)	0,8732 (20°)	—
Oenanthsäureäthylester	$C_6H_{13}CO . OC_2H_5$	—	187—188°; 189,3°	0,8716 (20°)	—
Caprylsäureäthylester[3])[4])	$C_7H_{15}CO . OC_2H_5$	—	206°	0,8730 (16°)	—
Pelargonsäureäthylester	$C_8H_{17}CO . OC_2H_5$	—	216—219°; 227—228°	0,8655 (17,5°)	—
Caprinsäureäthylester[3])[4])	$C_9H_{19}CO . OC_2H_5$	—	243—245°	0,862	—
Laurinsäureäthylester[4])	$C_{11}H_{23}CO . OC_2H_5$	E — 10°	269°	0,8671 (19°)	—
Myristinsäureäthylester[4])	$C_{13}H_{27}COOC_2H_5$	F 10,5—11,5°	295°	—	In Weingeist u. Aether schwer löslich
Palmitinsäureäthylester[4])	$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$	F 24,2°	184,5—185,5° (10 mm)	—	Nadeln
Palmitinsäurecetylester[5])	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$	F 53,5°	—	—	—
Palmitinsäuremyricylester[6])	$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$	F 72°	—	—	Federförmige Kristalle
Margarinsäuremethylester	$C_{16}H_{33}COO . CH_3$	F 29°	—	—	Wachsartige Schuppen aus verdünntem Weingeist
Margarinsäureäthylester	$C_{16}H_{33}COOC_2H_5$	F 27,5°	—	—	Platten (ebenso)
Stearinsäureäthylester	$C_{17}H_{35}COOC_2H_5$	F 33,7°	224° (Zersetzung); 199 bis 201° (10 mm)	—	—
Arachinsäureäthylester	$C_{19}H_{39}COOC_2H_5$	F 52,5°	284—286° (100 mm)	—	—
Behensäureäthylester	$C_{21}H_{43}COOC_2H_5$	F 48—49°	—	—	—
Cerotinsäureäthylester	$C_{25}H_{51}COOC_2H_5$	F 59—60°	—	—	Blättchen
Cerotinsäurecerylester[7])	$C_{27}H_{51}COOC_{26}H_{53}$	F 82°	—	—	—
Melissinsäureäthylester	$C_{29}H_{59}COO . C_2H_5$	F 73°	—	—	Schüppchen

Ester ungesättigter einbasischer Säuren $CnH_2n\text{-}_2O_2$.

Acrylsäureäthylester	$C_2H_3COOC_2H_5$	—	98,5°; 101—102° (korr.)	0,9136 (15°)	—
α-Crotonsäureäthylester	$C_3H_5COOC_2H_5$	—	142—143°	0,9208 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—
β-Crotonsäureäthylester	$C_3H_5COOC_2H_5$	—	136°	0,927 (19°)	—
Angelikasäureäthylester	$C_4H_7COOC_2H_5$	—	141,5°	0,9347 (0°)	—
Angelikasäureisobutylester [8])	$C_4H_7COOC_4H_9$	—	177—177,5°	—	—
Angelikasäureisoamylester [8])	$C_4H_7COOC_5H_{11}$	—	200—201°	—	—
Tiglinsäuregeranylester	$C_4H_7COOC_{10}H_{17}$	—	149—151° (7 mm)	0,9279 (15°)	—
Tiglinsäurecitronellylester	$C_4H_7COOC_{10}H_{19}$	—	144—145° (7 mm)	0,9090 (15°)	$[\alpha]_D = + 2^0 6'$
Tiglinsäurephenyläthylester	$C_4H_7COOC_8H_9$	—	139—140° (7 mm)	1,0257 (15°)	—
Oelsäuremethylester	$C_{17}H_{33}COOCH_3$	—	212—213° (15 mm)	0,879 (18°)	—
Oelsäureäthylester	$C_{17}H_{33}COOC_2H_5$	—	—	0,871 (16°)	—
Erucasäureäthylester	$C_{21}H_{41}COOC_2H_5$	—	Oberhalb 360°	—	—
Brassidinsäureäthylester	$C_{21}H_{41}COOC_2H_5$	F 29—30°	Oberhalb 360°	—	Glänzende Blätter

Ester einbasischer aromatischer Säuren.

Benzoesäuremethylester [9])	$C_6H_5COOCH_3$	—	198,6°; 199,2° (746,4 mm); 83° (11 mm)	1,0905 $\left(\frac{16^0}{4^0}\right)$	Löslich in 1,5 Teilen 70%igem Weingeist
Benzoesäureäthylester	$C_6H_5COOC_2H_5$	—	211,2° (korr.) 212,9° (745,5 mm)	1,0523 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	Löslich in 2,2 Teilen 70%igem Weingeist
Benzoesäureallylester	$C_6H_5COOC_3H_5$	—	228°	—	—
Benzoesäurebenzylester [10])	$C_6H_5COOC_7H_7$	F unter 20°	323—324°	1,114 (18,5°)	Blätter. Lösl. in 33 1/3 Teil. 70%igem Weingeist
Phenylessigsäurebenzylester [11])	$C_7H_7COOC_7H_7$	—	317—319°	1,0938 (17°)	—

[1]) Riecht äpfelartig. [2]) „Aepfelöl". [3]) Bestandteil des Oenanthesters. [4]) Bestandteil des Kokos- oder Kognakesters. [5]) Hauptbestandteil des Walrats. [6]) Im Bienenwachs. [7]) Im chinesischen Wachs. [8]) Im Oel der römischen Kamillen. [9]) Unter anderem im Tuberosenöl, „Niobeöl". [10]) Unter anderem im Tuberosen- u. Ylang-Ylangöl, im Peru- und Tolubalsam. [11]) Im Neroliöl.

Name	Formel	Erstarrungspunkt E oder Schmelzpunkt F	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
Ester aromatischer Säuren mit ungesättigter Seitenkette.					
Zimtsäuremethylester	$C_8H_7COOCH_3$	F 36°	263°; 259—260°	1,0415 $\left(\frac{36^0}{0^0}\right)$	Löslich in 2 Teilen 70%igem Weingeist
Zimtsäureäthylester [1])	$C_8H_7COOC_2H_5$	F 12°	271°	1,0546 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	Löslich in 7,7 Teilen 70%igem Weingeist
Zimtsäurebenzylester [2])	$C_8H_7COOC_7H_7$	F 39°	ca. 350° (Zersetzung)	—	Glänzende Prismen, trübe löslich in 66,6 Teilen 70%igem Weingeist
Zimtsäurecinnamylester [3])	$C_8H_7COOC_9H_9$	F 44°	—	—	Nadelbüschel
Ester mehrwertiger aliphatischer Säuren.					
Oxalsäuredimethylester	$C_2O_4(CH_3)_2$	54°	163°; 163,3°	—	Blätter
Oxalsäurediäthylester	$C_2O_4(C_2H_5)_2$	—	186°	1,0824 (15°)	Flüssig
Malonsäuredimethylester	$C_3H_2O_4(CH_3)_2$	—	181°; 181,5°	1,160 (15°)	Flüssig
Malonsäurediäthylester	$C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$	— 49,8°	198°; 198,4°	1,061 (15°)	Flüssig
Bernsteinsäuredimethylester	$C_4H_4O_4(CH_3)_2$	19°; 18,5°	195°; 195,2°	1,12077 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	Kristalle
Bernsteinsäurediäthylester	$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	— 20,8°	216—217°	1,04645 (15°)	Flüssig
Ester mehrwertiger aromatischer Säuren.					
o-Phthalsäurediäthylester	$C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$	—	298,5° (i. D.); 295°	1,1268 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
m-Phthalsäurediäthylester	$C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$	11,5°	302° (i. D.); 285°	1,1289 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
p-Phthalsäurediäthylester	$C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$	43,2°	302° (i. D.)	1,1098 $\left(\frac{45^0}{45^0}\right)$	Prismen

Ester aliphatischer Oxysäuren.

Glykolsäureäthylester	$C_2H_3O_3 . C_2H_5$	—	160° (i. D.)	1,0826 (23°)	—
Aethylidenmilchsäureäthylester	$C_3H_5O_3 . C_2H_5$	—	154,5° (i. D.)	1,0308 (19°)	—
Aepfelsäurediäthylester	$C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$	—	255°; 129—132° (11 mm)	1,1340 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	$[\alpha]_D = -12,4^0$
Weinsäurediäthylester	$C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$	—	280°	1,2059 (20°)	$[\alpha]_D = +7,6^0$
Citronensäuretriäthylester	$C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$	—	294°	1,1369 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—

Ester von Phenolsäuren.

Salicylsäuremethylester[4])	$C_7H_5O_3 . CH_3$	− 8,3°	224°	1,189 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	Wäßrige Lösung mit $FeCl_3$ violett
Salicylsäureäthylester	$C_7H_5O_3 . C_2H_5$	+ 1,3°	231,5°	1,1372 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
Salicylsäureisoamylester	$C_7H_5O_3 . C_5H_{11}$	—	270°	—	Wäßrige Lösung mit $FeCl_3$ violett
Salicylsäurementhylester[5])	$C_7H_5O_3 . C_{10}H_{19}$	—	190° (15 mm); 175 (10 mm)	—	—
Salicylsäuremethoxymethylester[6])	$C_7H_5O_3 . CH_2OCH_3$	—	162° (40 mm)	1,2 (15°)	Rotfärbung mit H_2SO_4 und beim Erwärmen mit Resorzin-NaOH

Resaldol (2,4-Dioxybenzoylbenzoesäureäthylester) $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_3(OH)_2CO . C_6H_4COOC_2H_5$. Antidiarrhoicum. Gelblichweißes Kristallpulver. Smp. 134—136°. Schwer in (1 : 480) Wasser löslich. Die wäßrige Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Die weingeistige Lösung gibt mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung kirschrote Färbung. Löst sich in Sodalösung mit gelber Farbe und wird daraus durch Säuren unverändert abgeschieden. Die gelbe Lösung von Resaldol in konzentrierter Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen orange; nach Verdünnen mit Wasser und Uebersättigung mit Natronlauge tritt prachtvoll grüne Fluoreszenz auf.

---

[1]) Im Styrax. [2]) Im Peru- u. Tolubalsam, Styrax u. Sumatrabenzoe, im „Cinnameïn". [3]) Styrazin, im Styrax. [4]) Gaultheriaöl. In sehr vielen ätherischen Oelen, besonders dem von Gaultheria procumbens. [5]) Salimenthol. [6]) Mesotan.

Benzalurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5CH . (NHCOOC_2H_5)_2$. Smp. 171°; 178—179°. Schwer in Weingeist löslich.

Hedonal (Methylpropylcarbinolurethan)

$$C_6H_{13}NO_2 = NH_2CO . O . CH_3 . CH . C_3H_7.$$

Schlafmittel. Weißes, aromatisch schmeckendes Kristallpulver. Smp. 76°. Sdp. 215°. Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist u. dgl.

Die wäßrige Lösung gibt Niederschläge mit Neßlers Reagens (weiß, beim Erhitzen gelb), ferner mit Salpetersäure und Millons Reagens (weiß, tritt nicht unmittelbar ein), ferner mit Natronlauge, mit der gekocht das Hedonal in Ammoniak, Natriumcarbonat und Methylpropylcarbinol zerfällt.

Aponal (Amylenhydraturethan)

$$C_6H_{13}NO_2 = NH_2 . CO . O . C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}.$$

Schlafmittel. Kristalle. Smp. 83—86°. Geruch und Geschmack kampferähnlich. Schwer löslich in Wasser und Benzin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

Gibt mit Natronlauge Ammoniak, Natriumcarbonat und Amylenhydrat.

Neurodin (Acetyl-p-Oxyphenylurethan)

$$C_{11}H_{13}NO_4 = CO \begin{cases} OC_2H_5 & (4) \\ NH . C_6H_4 . O(CH_3CO) & (1) \end{cases}.$$

Kristallinisches Pulver. Smp. 87°. Sehr schwer in kaltem, besser löslich in siedendem Wasser, Weingeist und Aether, leicht in Chloroform.

Kocht man 0,05 g Neurodin mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Minute lang unter starkem Schütteln, ergänzt nach dem Erkalten mit Wasser auf 2 ccm und versetzt die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit mit 10 Tropfen einer 5%igen Kaliumnitritlösung, so tritt eine gelbgrüne Farbe auf, die durch Zusatz von Natronlauge in Tiefbraunrot übergeht (Schuster)[1].

Indophenolreaktion (siehe S. 541) positiv.

Kocht man 0,2 g Neurodin mit 2 ccm Natronlauge 1 Minute, bis klare braunrote Lösung eingetreten, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und filtriert, so gibt das Filtrat mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung Violettfärbung (Nachweis des Phenols nach Schuster)[1].

---

[1]) Schuster, Zeitschr. d. allgem. öster. Apothekervereins **50** (1912) 283.

Ester von Aminosäuren.

Anthranilsäuremethylester (o-Aminobenzoesäuremethylester) $C_8H_9NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ COOCH_3 & (2)\end{matrix}$. In mehreren ätherischen Oelen (Jasmin, Orangenschalen, Tuberosen). Nach Orangenblüten riechende Kristalle. Smp. 25,5° (24,5°). Sdp. 127° (11 mm). Spez. Gew. 1,168 (15°). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Weingeist u. dgl., auch in verdünnten Mineralsäuren, schwerer in Wasser. Weingeistige und ätherische Lösung zeigen blaue Fluoreszenz. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan orange. Versetzt man die saure Lösung mit Natriumnitrit und gibt dann unter Kühlung eine alkalische Lösung von β-Naphthol hinzu, so entsteht ein gelbroter Niederschlag, der in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv rotvioletter Farbe löslich ist. Durch Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100—120° erhält man das Thiophenylketotetrahydrinazolin: Smp. oberhalb 300°. Sehr schwer in Weingeist, leicht in Natronlauge löslich.

Pikrat $C_8H_9NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Nadeln; Smp. 105—106°. Durch Mischen des Esters mit weingeistiger Pikrinsäurelösung.

Anthranilsäureäthylester (o-Aminobenzoesäureäthylester) $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ COOC_2H_5 & (2)\end{matrix}$. Kristalle. Smp. 13°. Sdp. 266—268°.

Das Hydrochlorid des Esters gibt in konzentrierter wäßriger Lösung mit Rhodankalium versetzt sofort den Thioharnstoff

$$C_6H_4(NH . CS . NH_2)COOC_2H_5.$$

Lange weiße Nadeln (aus heißem Wasser oder Ligroin). Smp. 120—121°.

N-Methylanthranilsäuremethylester

$$C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NHCH_3 & (1)\\ COOCH_3 & (2)\end{matrix}.$$

In Aurantiaceenölen und Rautenöl.

Smp. 18,5—19,5°. Gewöhnlich flüssig. Sdp. 256°. Riecht jasminartig.

Anästhesin (p-Aminobenzoesäureäthylester)

$$C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5 & (1)\\ NH_2 & (4)\end{matrix}.$$

Anästhetikum. Weißliches kristallinisches Pulver. Smp. 90—91°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Aether u. dgl., nicht in Natronlauge löslich.

Pikrat $C_{15}H_{14}O_9N_4 = C_9H_{11}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Kleine feine

Nadeln. Smp. lufttrocken 107—108°, nach zweistündigem Trocknen (bei 90°) 129—130°.

Reaktionen: 1. Die Lösung in Eisessig gibt mit Bleiperoxyd Rotfärbung (Rosenthaler)[1]).

2. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure eine gelbgrüne Färbung, die nach Verdünnen mit Wasser und Uebersättigung mit Natronlauge in Rot übergeht.

3. Diazotiert man (durch Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure), so erhält man auf Zusatz von Phenolen in alkalischer Lösung Farbstoffe, z. B. einen braunroten mit Resorzin (B. Merk)[2]).

Propäsin (p-Aminobenzoesäurepropylester)

$$C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4<^{COO\,.\,C_3H_7\ (1)}_{NH_2\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ (4)}.$$

Anästhetikum. Kristalle. Smp. 73—74°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist u. dgl. löslich.

Reaktionen: Die Lösung von 0,05 g Propäsin in 5 ccm Eisessig färbt sich auf Zusatz von Spuren Bleiperoxyd violett bis rubinrot.

Diazotiert man (siehe oben), so tritt auf Zusatz alkalischer β-Naphthollösung eine blutrote Färbung ein.

Erwärmt man 0,05 g Propäsin mit 5 ccm Schwefelsäure und 1 Tropfen Phenol, bis Dämpfe auftreten, so färbt sich die Flüssigkeit rot.

Cycloform (p-Aminobenzoesäure-isobutylester)

$$C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_4<^{COOC_4H_9\ (1)}_{NH_2\ \ \ \ \ \ \ \ (4)}.$$

Anästhetikum. Weißliches kristallinisches Pulver. Smp. 64—65°. Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether und Benzol, weniger leicht in Petroläther.

Dipropäsin[3]). Weißes, in Wasser unlösliches kristallinisches Pulver vom Smp. 171—172°. Leicht löslich in Weingeist und Eisessig. Verhält sich gegen Bleiperoxyd und Phenolschwefelsäure wie Propäsin (siehe oben).

Orthoform (Orthoform-neu, m-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester)

$$C_8H_9NO_3 = C_6H_3\begin{cases} OH & (1) \\ NH_2 & (2). \\ COOCH_3 & (4) \end{cases}$$

---

[1]) Rosenthaler, Südd. Apothekerztg. **45** (1905) 512.

[2]) Merk, Pharm. Ztg. **49** (1904) 211.

[3]) Formel vielleicht $CO<^{NH\,.\,C_6H_4COOC_3H_7}_{NH\,.\,C_6H_4COOC_3H_7}$.

Anästhetikum. Meist Nadeln oder kristallinisches Pulver mit Smp. 142° (manchmal, wenn aus Chloroform, mit Smp. 110—111°). Schwer in Wasser, leicht in Weingeist u. dgl., auch in Natronlauge löslich.

Reaktionen: 1. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid grüne Färbung und schmutziggrünen Niederschlag, die weingeistige Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid rote oder rotviolette, mit mehr braune Färbung.

2. Die Lösung in Eisessig wird mit Bleiperoxyd grün (Rosenthaler)[1].

3. Löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit roter Farbe.

4. Setzt man es zu erhitztem Denigès-Reagens, so entsteht erst braunrote Färbung und später ein kristallinischer Niederschlag.

5. Nach Diazotierung Farbstoffbildung mit Phenolen (vgl. S. 236).

Bromierte Ester organischer Säuren.

Zebromal (Zimtsäureäthylesterdibromid, Phenyldibrompropionsäureäthylester)

$$C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 . CHBr . CHBr . COO . C_2H_5.$$

Weißes Kristallpulver aus monoklinen Tafeln. Smp. 74—75°. Geruch schwach aromatisch. Nicht in Wasser löslich, schwer in Weingeist, leicht in Aether und Chloroform.

Adamon (Zimtsäureborneolesterdibromid)

$$C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5CH . Br . CHBr . COOC_{10}H_{17}.$$

Weißes Kristallpulver. Smp. ca. 75°. Bei weiterem Erhitzen Zersetzung unter Auftreten eines zimtartigen Geruchs. Nicht in Wasser löslich, leicht in heißem Weingeist und Aether.

Ester einer heterocyclischen Säure.

Acitrin (Phenylcinchoninsäureäthylester)

$$C_{18}H_{15}NO_2 = C_9H_5N(COO . C_2H_5)(C_6H_5) .$$

(Chinolinring: $COO . C_2H_5$ in 4-Stellung, CH in 3-Stellung, C_6H_5 in 2-Stellung, N)

Geruch- und geschmackloses Pulver. Smp. 59°. Schwer in Wasser löslich, leicht in organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Rosenthaler, Süddeutsche Apothekerztg. **45** (1905) 512.

Ester mehrwertiger Alkohole.

Ester des Glykols.

Name	Formel	Smp.	Siedepunkt	Spez. Gew.	Bemerkungen
Glykoldiformiat	$(CHO_2)_2 . C_2H_4$	—	174°	—	—
Glykoldiacetat	$(C_2H_3O_2)_2C_2H_4$	—	186–187°	1,128 (0°)	—
Glykolmonobenzoat[1]	$C_7H_5O_2 . C_2H_4OH$	46°	165° (12 mm)	—	Löslich in 50 T. Wasser (30°), leichter in Weingeist und Oel
Glykolmonosalicylat[2]	$C_7H_5O_3C_2H_4OH$	—	169–170° (12 mm)	—	—

Ester des Glyzerins.

Man unterscheidet je nach der Anzahl der veresterten Hydroxylgruppen Mono-, Di- und -Triglyzeride. Von Diglyzeriden mit demselben Säurerest können zwei Isomere existieren:

$$C_3H_5\begin{cases}OR\\OH\\OR\end{cases} \quad \text{und} \quad C_3H_5\begin{cases}OR\\OR.\\OH\end{cases}$$

α-Glyzerid β-Glyzerid

Ebenso sind bei den Triglyzeriden zwei Isomere möglich, wenn zwei gleiche, und drei Isomere, wenn drei verschiedene Säurereste vorhanden sind.

Glyzeride können in zwei Modifikationen mit verschiedenen Schmelzpunkten auftreten; das geschmolzene und wieder erstarrte Glyzerid kann einen anderen Schmelzpunkt besitzen als das ursprüngliche.

Fettuntersuchung.

Da Ester des Glyzerins die Hauptbestandteile der Fette sind, so ist an dieser Stelle einiges über deren Untersuchung zu sagen. Eine eingehende Schilderung der Fettanalyse liegt jedoch nicht im Plane dieses Buches, zumal wir dafür mehrere vorzügliche Spezialwerke, wie die Bücher von Benedikt-Ulzer, Lewkowitsch, Marcusson, Ubbelohde u. a. besitzen[3]).

---

[1]) Im Ristin. [2]) Spirosal.

[3]) Ein Abschnitt über Fettuntersuchung findet sich auch in des Verfassers „Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung" (1904, Verlag von Julius Springer, Berlin).

Die hier in Betracht kommenden analytischen Aufgaben sind, zu ermitteln 1. ob eine vorliegende Substanz ein Fett ist, 2. aus welchen Bestandteilen das Fett sich zusammensetzt.

1. Eine Substanz, die als Fett angesprochen werden soll, muß die physikalischen Eigenschaften der Fette zeigen und in der Regel ein Glyzerid sein.

a) Physikalische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, wenig, von vereinzelten Ausnahmen, wie Rizinusöl, abgesehen, in Weingeist löslich, leicht in Petroläther, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und vielen anderen organischen Lösungsmitteln. Ihr spezifisches Gewicht ist niedriger als 1. Die Fette (auch wenn sie vorher in Aether usw. gelöst waren) erzeugen auf Papier eine bleibend durchscheinende Zone (Fettfleck).

b) Nachweis des Glyzerins. α) Man verseift das Fett, indem man mit Kali- oder Natronlauge, am besten unter Zusatz von Weingeist erhitzt, bis die Flüssigkeit nach Vermischen mit Wasser kein Fett mehr abscheidet (vgl. auch S. 415). Dann verdampft man den etwa zugesetzten Weingeist, scheidet die Fettsäuren durch Uebersättigen mit Salz- oder Schwefelsäure ab, neutralisiert das Filtrat mit Natriumcarbonat und dampft ein. Aus dem trockenen Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol das Glyzerin aus und weist es nach Entfernung des Weingeistes nach (S. 98).

β) Man kann aus dem Glyzerid Acrolein abspalten und dieses zum Nachweis bringen, so in dem folgenden Verfahren von Ostrogovich und Petrisov[1]): Man schmilzt 6—7 g Zinkchlorid im Porzellantiegel, gibt 1 g der Probe hinzu und setzt sofort den Deckel auf, den man auf der Innenseite mit einer Lösung von 0,3 g Phlorogluzin in 1 ccm Schwefelsäure (Reagens von Barbet und Jandrier)[2]) versehen hat. Nach etwa 40 Sekunden nimmt man den Deckel weg und befeuchtet ihn mit Weingeist: es entsteht eine rote Lösung.

2. Als Bestandteile der Fette kann man, wenn man zunächst von Nebenbestandteilen absieht, entweder die Glyzeride selbst isolieren, oder nach der Verseifung außer dem Glyzerin und den Sterinen möglichst alle Fettsäuren.

α) Die Abtrennung und Reinigung der Glyzeride erfolgt nach den Verfahren der fraktionierten Kristallisation und Lösung. So erhielten Holde und Stange[3]) gemischte Glyzeride, indem sie die

---

[1]) Ostrogovich u. Petrisov, Chem. Rev. d. Fett- u. Harzind. **1909**, 303.

[2]) Barbet u. Jandrier, Ann. chim. analyt. appl. 1896 I. 325.

[3]) Holde u. Stange, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **34** (1901) 2402.

ätherische Lösung des Fetts in einem Bad von Alkohol und fester Kohlensäure auf — 40 bis — 45° abkühlten. Zur weiteren Reinigung von den flüssigen Glyzeriden wurden die abgeschiedenen Glyzeride aus ätherischer Lösung wiederholt bei — 40°, dann aus konzentrierterer Lösung bei — 20° ausgefällt und schließlich noch bei Zimmertemperatur wiederholt aus Alkohol-Aether umkristallisiert.

Für die Darstellung reiner Glyzeride der gesättigten Fettsäuren aus natürlichen festen Fetten hat A. Bömer[1]) folgendes Verfahren vorgeschlagen:

„Man löst 1—2 kg Fett je nach seinem Gehalt an festen Fettsäuren in der doppelten oder dreifachen Menge Aether, Benzol, Chloroform oder ähnlichen Fettlösungsmitteln und scheidet aus dieser Lösung durch fraktionierte Kristallisation bei nach und nach erniedrigter Kristallisationstemperatur oder durch Verminderung des Lösungsvermögens des angewendeten Lösungsmittels durch Zusatz von Alkohol drei oder vier Fraktionen aus, die man jedesmal mittels eines hinreichend großen Trichters mit eingeschliffener Wittscher Saugplatte abfiltriert, und aus denen man schließlich durch Aufdrücken eines Uhrglases die Mutterlauge so stark wie möglich absaugt. Jede der Kristallfraktionen teilt man in ähnlicher Weise durch abermalige fraktionierte Kristallisation wieder in drei oder vier Unterfraktionen und vereinigt darauf die etwa innerhalb 5°, z. B. die zwischen 45 bis 49,9°, 50—54,9° schmelzenden Unterfraktionen wiederum miteinander. Die so erhaltenen Fraktionen löst man in Chloroform und behandelt sie nunmehr mit Wijsscher Jodmonochlorid-Eisessiglösung, um die ölsäurehaltigen Glyzeride in die entsprechenden Chlorjodverbindungen überzuführen. Ist dieses geschehen, so kann man weiter genau wie bei der Bestimmung der Jodzahl verfahren, d. h. nach Zusatz von Jodkaliumlösung mit Thiosulfat den Jodüberschuß entfernen und die Chloroformlösung in einem Scheidetrichter von der wäßrigen Lösung trennen.

Zweckmäßiger dürfte es jedoch sein, die Jodmonochlorid-Eisessiglösung nach hinreichend langem Stehen mit einem genügenden Ueberschuß von Eisessig oder Alkohol zu versetzen, die sich infolgedessen ausscheidenden festen Glyzeride mittels

---

[1]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909) 356.

Zur Beseitigung der Hauptmenge der Glyzeride der flüssigen Fettsäuren ist Bömer folgendermaßen verfahren: 2 kg Fett (Schweinefett) wurden geschmolzen, mit 2 Liter Aether gemischt und bei Zimmertemperatur (20—23°) der Kristallisation überlassen. Nach 5 Stunden wurden die ausgeschiedenen Kristalle (Fraktion Nr. 1) auf einem Trichter mit Wittscher Platte mittels der Wasserstrahlpumpe abfiltriert und unter starkem Abpressen und Nachsaugen mittels eines Uhrglases von der Mutterlauge möglichst befreit.

Die Mutterlauge wurde darauf bei 12—13° der weiteren Kristallisation überlassen und die nach 3 Stunden ausgeschiedenen Kristalle (Fraktion Nr. 2) in derselben Weise wie vorher von der Mutterlauge getrennt.

Zu dieser Mutterlauge wurden 200 ccm 95%iger Weingeist hinzugegeben und die Mischung bei 3—6° der Kristallisation überlassen. Nach 3 Stunden wurden die ausgeschiedenen Kristalle (Fraktion Nr. 3) wieder von der Mutterlauge getrennt; letztere wurde nicht mehr verarbeitet.

Wittscher Saugplatte von der Jodlösung zu trennen und sie mehrmals mit Eisessig oder Alkohol auszuwaschen.

Nachdem die Jodierung stattgefunden hat, beginnt man mit der „fraktionierten Lösung“, deren Wesen darin besteht, daß man die Substanz so oft — je nach der Substanzmenge — etwa 10—30mal umkristallisiert, bis eine Ausscheidung von Kristallen aus der Lösung überhaupt nicht mehr erfolgt. Zu dem Zwecke erwärmt man die Glyzeride in einem Becherglas mit einer so geringen Menge des Lösungsmittels auf dem Wasserbade, daß sich bei dieser Temperatur die ganze Kristallmasse zwar löst, beim Abkühlen aber bis auf einen geringen Teil wieder ausscheidet. Die warme Lösung wird hierbei längere Zeit, mindestens etwa zwei Stunden, unter häufigem Umrühren, bei einer bestimmten Temperatur gehalten, und darauf werden die auskristallisierten Glyzeride auf einer Wittschen Saugplatte unter Verwendung eines Papierfilters zur möglichst vollkommenen Trennung von der Mutterlauge stark abgesaugt, jedoch nicht ausgewaschen. Von der Mutterlauge werden einige Kubikzentimeter auf einem Uhrglase bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen und von der übrigen Mutterlauge das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserbade entfernt. Die auf dem Filter befindlichen Kristalle werden in der vorher beschriebenen Weise von neuem umkristallisiert und dieses Umkristallisieren so oft wiederholt, bis die ganze Substanz aufgeteilt oder nur noch ein kleiner Rest von Kristallen übrig geblieben ist.“

Von jeder vierten oder fünften Kristallisation bestimmt man die Schmelzpunkte, indem man einige Kubikzentimeter ihrer für die folgende Kristallisation hergestellten ätherischen Lösung verdunsten läßt, den Rückstand dann aus Benzol langsam auskristallisieren läßt und diese Kristalle zur Schmelzpunksbestimmung verwendet. Auch die Verdunstungsrückstände der Mutterlaugen auf dem Uhrglas (siehe oben) kristallisiert man zunächst ebenso aus Benzol.

„Man gewinnt auf diese Weise sehr leicht das schwerlöslichste Glyzerid des Fettes in reinem Zustande.

Zur Darstellung weiterer Glyzeride der gesättigten Fettsäuren verfährt man dann wie folgt: Aus den einzelnen Mutterlaugen werden nach Maßgabe der Schmelzpunkte der in ihnen gelösten Glyzeride in der Weise neue Gruppen gebildet, daß man die in ihren Schmelzpunkten nahe zusammenliegenden Glyzeride vereinigt und diese neuen Gruppen wiederholt der fraktionierten Lösung unterwirft.

Das erste Mal vereinigt man alle Mutterlaugen, deren Glyzeride etwa innerhalb zweier Grade übereinstimmende Schmelzpunkte zeigen, z. B. die Glyzeride, welche bei 57,0—58,9^0, 59,0—60,9^0 usw. schmelzen; das zweite Mal vereinigt man nur die Mutterlaugen, deren Glyzeride innerhalb eines Grades übereinstimmende Schmelzpunkte aufweisen, also z. B. die Glyzeride, die bei 57,0 bis 57,9^0, 58,0—58,9^0 usw. schmelzen; und bei der dritten und nötigenfalls auch noch bei einer vierten fraktionierten Lösung vereinigt man am besten nur die Mutterlaugen, deren Glyzeride innerhalb eines halben Grades, also z. B. 57,0—57,4^0, 57,5—57,9^0, 58,0—58,4^0 usw., übereinstimmende Schmelzpunkte zeigen.“

Man kann dann „eine Substanz als ein reines Glyzerid gesättigter Fettsäuren ansehen, wenn 1. die Substanz keine Halogenreaktion mit Kupferoxyd mehr gibt; 2. die Schmelzpunkte der aus (Benzol-)Lösung kristallisierten und der aus Schmelzfluß erstarrten Substanz vollkommen oder doch sehr nahe zusammenfallen.“

Treffen diese beiden Bedingungen zu, so kristallisiert man die Substanz noch ein- oder zweimal aus Benzol durch Zusatz einer hinreichenden Menge Alkohol um, damit die durch das Eindunsten der bei der fraktionierten Lösung verwendeten großen Mengen Aether hineingelangten Verunreinigungen beseitigt werden.

Von den so gereinigten Glyzeriden bestimmt man nunmehr den endgültigen Schmelzpunkt, der meist noch etwas gestiegen ist, und sucht darauf durch Bestimmung der Verseifungszahl, des Schmelzpunktes der Fettsäuren und durch nähere Untersuchung dieser die Natur des betreffenden Glyzerides festzustellen.

β) Zur Ermittlung der Einzelbestandteile des Fettes verseift man zunächst entweder nach dem S. 437 angegebenen Verfahren oder nach dem Bömerschen Verfahren (siehe S. 89), wenn die Ermittlung der Sterine erwünscht ist. Die weitere Untersuchung kann bei letzterem Verfahren so vorgenommen werden, daß man die nach Entfernung der Sterine verbleibende, Seifen und Glyzerin enthaltende, Lösung von Weingeist und Aether befreit und dann Schwefelsäure zusetzt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren filtriert man ab (Untersuchung siehe S. 274 u. 301) und untersucht das Filtrat auf wasserlösliche Fettsäuren (siehe S. 271) und nach deren Entfernung auf Glyzerin (siehe S. 98 u. 437).

Hat man die Sterine nicht (etwa nach Bömer) entfernt, so fällt nach Versetzen der Seifenlösung mit Schwefelsäure ein Gemisch von Sterin und Fettsäure. Trennung von Sterin und Fettsäure erfolgt nach S. 91.

Glyzeride der aliphatischen Säuren.

Einfache Triglyzeride.

Triacetin (Acetin, Triacetylglyzerin $C_9H_{14}O_6 = C_3H_5O_3(C_2H_3O)_3$. Flüssigkeit. Sdp. 258—259°; 172—172,5° (40 mm).

Nachweis in Fettgemischen und in ätherischen Oelen S. 443.

Tributyrin (Butyrin) $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5O_3(C_4H_7O)_3$. Im Milchfett. Flüssigkeit. Sdp. 287—288°. Spez. Gew. 1,0324 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} =$ 1,48587. Leicht löslich in 85%igem und absolutem Alkohol.

Triisovalerin (Isovalerin) $C_{18}H_{32}O_6 = C_3H_5O_3(C_5H_9O)_3$. Im Delphinöl und Fischtranen.

Tricaproin (Caproin) $C_{21}H_{38}O_6 = C_3H_5O_3(C_6H_{11}O)_3$. Im Milchfett, Kokos- und Palmkernöl. Flüssigkeit. Erstarrungspunkt — 60°. Smp. — 25°. Spez. Gew. 0,9817 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} = 1,44265$. Löslich unter anderem in 85%igem Weingeist.

Tricaprylin (Caprylin) $C_{27}H_{50}O_6 = C_3H_5O_3(C_8H_{15}O)_3$. In Milch-

fett, Kokos- und Palmkernöl, Flüssigkeit. E. — 15°. Smp. 8—8,3°. Spez. Gew. 0,9540 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{20}} = 1{,}44817$. Löslich unter anderem in 85%igem Weingeist.

Tricaprin (Caprin) $C_{33}H_{62}O_6 = C_3H_5O_3(C_{10}H_{19}O)_3$. Im Milchfett, Kokos- und Palmkernöl. Kristalle. Smp. 31,1°. Spez. Gew. 0,9205 $\left(\frac{40^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{40}} = 1{,}44461$. Schwer in kaltem, leicht in heißem absolutem Alkohol löslich.

Trilaurin (Laurin, Laurostearin $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5O_3(C_{12}H_{23}O)_3$. Im Fett der Lorbeer- und Pichurimfrüchte, auch im Kokosfett. Nadeln. Smp. 46,4°. Spez. Gew. 0,8944 $\left(\frac{60^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{60}} = 1{,}44039$.

Trimyristin (Myristin) $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5O_3(C_{14}H_{27}O)_3$. In Muskatbutter und dem Fett von *Virola Venezuelensis*. Seidenglänzende Kristallmasse. Smp. 55°; 56,5°. Spez. Gew. 0,8848 $\left(\frac{60^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{60}} = 1{,}44285$. Leicht in heißem absolutem Alkohol löslich.

Tripalmitin (Palmitin) $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5O_3(C_{16}H_{31}O)_3$. Im Palmöl, Japantalg und vielen anderen Fetten. Kristallinische Masse. Smp. 61—62°; 65,5°. Spez. Gew. 0,8657 $\left(\frac{80^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{80}} = 1{,}43807$. Schwer löslich in siedendem Alkohol und kaltem Aether.

Tristearin (Stearin) $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)_3$. Im Talg wie in den meisten festen Fetten, nicht im Schweinefett. Kristallinische Masse. Smp. 72,1° (73°). Spez. Gew. 0,8621 $\left(\frac{80^0}{4^0}\right)$. $n_{D_{80}} = 1{,}43987$. Schwer löslich in kaltem Aether. Durch das Schmelzen geht Stearin in eine labile Form vom Smp. 55° über, die durch Umkristallisieren wieder in die höher schmelzende übergeht.

Triarachin (Arachin) $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5O_3(C_{20}H_{39}O)_3$. Im Arachisöl.

In Aether sehr schwer löslich.

Ueber den Nachweis von Arachin in Oelen siehe S. 294.

Triolein (Oleïn) $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{33}O)_3$. In sehr vielen Fetten. Flüssig. Erstarrt bei — 4 bis — 5°. Spez. Gew. 0,900 (15°). Leicht löslich in Aether, unlöslich in verdünntem Weingeist. Geht durch salpetrige Säure in das isomere Trielaidin über. Dieses stellt Warzen vom Smp. 32° dar, kaum in Weingeist, leicht in Aether löslich.

Trierucin (Erucin) $C_{69}H_{128}O_6 = C_3H_5O_3(C_{22}H_{41}O)_3$. In den Oelen vieler Cruciferen (Rüböl u. dgl.) und der Kapuzinerkresse. Kristallinische Masse. Smp. 31°. Fast unlöslich in kaltem, gut in siedendem absolutem Alkohol löslich. Geht durch salpetrige Säure in das isomere Tribrassidin über, das bei 54—54,5° (47°) schmilzt, über den Smp. erhitzt bei 36°. Kaum in Weingeist löslich.

Gemischte Glyzeride.

α-***Stearodipalmitin*** $C_{53}H_{102}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)(C_{16}H_{31}O)_2$. Langgestreckte rhombische Tafeln. Smp. 60°?

β-***Stearodipalmitin.*** Blättchen. Smp. 60°?

Ein Stearodipalmitin aus Schweinefett schmilzt bei 58° (korr. 58,2°). Umwandlungspunkt 47,0° (korr. 47,1°).

Ein Stearodipalmitin aus Talg schmilzt bei 57,5° (korr.); Umwandlungspunkt 46,8° (korr.) (Bömer)[1].

α-***Palmitodistearin*** $C_{55}H_{106}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)_2(C_{16}H_{31}O)$. Im Schweineschmalz. Smp. 68,5° (korr.). Umwandlungspunkt 51,3 (korr. 51,5°).

β-***Palmitodistearin.*** Im Hammelstalg. Smp. 63,3°.

Oleodipalmitin $C_{53}H_{100}O_6 = C_3H_5O_3(C_{16}H_{31}O)_2(C_{18}H_{33}O)$. Aus Talg. Smp. 42°. Aus Kakaobutter und anderen Fetten. Smp. 37—38°.

Oleodistearin $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{33}O)(C_{18}H_{35}O)_2$. In Kokumbutter, Kakaobutter und anderen Fetten. Kleine Kristalle. Smp. 45—46°. Leicht in Aether, schwer in Weingeist löslich.

Myristopalmitoolein

$$C_{51}H_{96}O_6 = C_3H_5O_3(C_{14}H_{27}O)(C_{16}H_{31}O)(C_{18}H_{33}O).$$

In Kakaobutter. Smp. 25—27°.

Oleopalmitostearin

$$C_{55}H_{104}O_6 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{33}O)(C_{16}H_{31}O)(C_{18}H_{35}O).$$

Im Talg. Smp. 42° (31—33°).

Glyzeride der aromatischen Säuren.

Tribenzoylglyzerin $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5O_3(C_6H_5CO)_3$. Nadeln (aus Methylalkohol). Smp. 76°.

Monosalicylsäureglyzerinester (Glykosal)

$$C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_4(OH)COO . C_3H_5(OH)_2.$$

Weißes kristallinisches Pulver. Smp. 76°. Schwer in kaltem, leicht

---

[1]) Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 564.

in heißem Wasser und in Weingeist löslich. Wäßrige und weingeistige Lösung mit Eisenchlorid blauviolett.

Nachweis von Triacetin in Fettgemischen (H. Fincke)[1].

„30 g des verdächtigen Butterfettes, dessen erste und zweite Reichert-Meißlsche Zahl und dessen Verseifungszahl bestimmt sind, werden in einem etwa 600 ccm fassenden Kolben mit 150 ccm Wasser und 150 ccm 95%igem Alkohol übergossen und unter Zusatz von etwas grobem Bimssteinpulver eine Stunde lang auf einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte am Rückflußkühler zum ruhigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man das Fett von der alkoholischen Flüssigkeit und befreit es durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol und Wasser. Im so erhaltenen Rückstandfette bestimmt man wieder die Reichert-Meißlschen Zahlen und die Verseifungszahl. Butterfett sowie andere natürliche Fette und deren Mischungen zeigen keine wesentliche Veränderung dieser Zahlen, während ein Triacetingehalt sich durch Erniedrigung derselben, sowie der aus den beiden Reichert-Meißlschen Zahlen berechneten Verhältniszahl zu erkennen gibt."

Nachweis von Glyzerinacetaten in ätherischen Oelen siehe das folgende:

Nachweis fremder Ester in esterhaltigen ätherischen Oelen (Bergamott-Lavendelöl u. dgl.) (Schimmel u. Co.)[2].

Als Verfälschungsmittel kommen zwei Gruppen von Estern in Betracht: 1. Ester mit leicht flüchtigen Säuren (Terpinylacetat und Glyzerinacetate). 2. Ester mit schwer flüchtigen Säuren (Bernsteinsäureester, Oxalsäureester, Weinsäureester und Citronensäureester).

1. a) Nachweis von Terpinylacetat. Beruht darauf, daß bei reinem Linalylacetat (dem Hauptbestandteil von Bergamott- und Lavendelöl) die Verseifung mit weingeistiger N/2-Kalilauge schon nach 1/4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade fast vollständig beendigt ist, während bei reinem Terpinylacetat durch längere Verseifungsdauer eine ganz bedeutende Erhöhung der Esterzahl erreicht werden kann.

Man prüft deshalb die Verseifungszahl in zwei Parallelversuchen von 30 Minuten und einer Stunde Erhitzungszeit. Stimmen die Verseifungszahlen überein, so ist eine Verfälschung mit Terpinylacetat

---

[1]) H. Fincke, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 16 (1908) 671.

[2]) Berichte von Schimmel u. Co., Oktober 1910, 42.

ausgeschlossen. Ist die Differenz größer als 2, so liegt Zusatz von Terpinylacetat vor[1]).

1. b) Nachweis von Glyzerinacetaten. Beruht darauf, daß diese Ester verhältnismäßig leicht in Wasser löslich sind: In einem Scheidetrichter mischt man 10 ccm (Bergamott-) Oel mit 10 ccm Petroläther und 2 ½ ccm Weingeist und schüttelt mit 20 ccm Wasser kräftig durch. Die wäßrige Flüssigkeit, die sich innerhalb 10 Minuten abscheidet, filtriert man. 10 ccm des so erhaltenen Filtrats werden nach der Neutralisation mit Kalilauge mit 5 ccm n/2-Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade verseift. Bei reinem Bergamottöl ist der Alkaliverbrauch ein minimaler (in einem Fall 0,08 ccm n/2-Lauge), während er bei Zusatz von 1% Glyzerintriacetat bereits 0,58 ccm beträgt.

Man kann dann weiterhin das Glyzerin in der verseiften Flüssigkeit durch seine qualitativen Reaktionen nachweisen.

2. Nachweis von Estern mit schwer flüchtigen Säuren. Beruht darauf, daß bei Bergamottöl (und ähnlich bei analogen Oelen) im Gegensatz zu den Verfälschungsmitteln dieser Gruppe fast die gesamte durch Verseifung an das Kaliumhydroxyd gebundene Säure nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserdampf abdestilliert werden kann. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird demnach bei reinen Bergamottölen nur wenig mehr Kalilauge verbraucht, als zur Neutralisation der abdestillierten Säuren erforderlich ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird von 1,5—2 g Oel die Säure- und Esterzahl in üblicher Weise bestimmt und sodann der Inhalt des Verseifungskölbchens nach Zusatz einiger Tropfen n/2-Kalilauge zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in etwa 5 ccm

---

[1]) Empfindlicher wird diese Probe in folgender Ausführung: „In vier getrennten Versuchen wird das im Verseifungskölbchen genau gewogene Oel (je 2 ccm) mit ca. 5 ccm Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1 : 100) vermischt und durch Titration mit n/2-Kalilauge zunächst die Säurezahl bestimmt. Sodann wird der Inhalt zweier Kölbchen in bekannter Weise nach Zugabe von n/2-Kalilauge je 1 Stunde lang auf dem Wasserbad verseift. Der Inhalt des dritten Kölbchens wird mit 20 ccm Lauge 2 Stunden lang gekocht und der Inhalt des vierten Kölbchens mit 25 ccm neutralen 96%igen Alkohols verdünnt und mit 10 ccm Lauge 1 Stunde lang verseift. Nach beendigtem Sieden wird durch Einstellen in kaltes Wasser schnell und gleichmäßig gekühlt und dann sofort titriert.

Bei reinen Bergamott- und Lavendelölen betrug die Differenz der Esterzahlen des zweistündigen und des verdünnten einstündigen Versuchs bis drei höchstens vier". Durch Zusatz von Terpinylacetat wird die Differenz größer (Berichte von Schimmel u. Co., Oktober 1911, 115).

Wasser gelöst und mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch einen in mit Steigrohr versehenem Kolben entwickelten kräftigen Dampfstrom werden in einen vorgelegten Meßkolben durch vertikal stehenden Kühler 250 ccm innerhalb 1/2 Stunde in der Weise abdestilliert, daß der Inhalt des an den Destillationsaufsatz angesetzten Verseifungskölbchens mit einer kleinen Flamme auf etwa 10 ccm gehalten wird. Weiterhin werden in gleicher Weise nochmals 100 ccm übergetrieben. Das Destillat wird nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit n/2-Kalilauge oder der größeren Genauigkeit wegen besser mit n/10-Lauge bis zur Rotfärbung titriert. Aus der zur Neutralisation des Gesamtdestillats erforderlichen Menge Kalilauge wird die Säurezahl II für die angewandte Gewichtsmenge Bergamottöl berechnet. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl verschiedener untersuchter reiner Oele und der auf diese Weise bestimmten Säurezahl II schwankt nach dem vorliegenden Material von 5,2—6,9, so daß Oele mit größerer Differenz verdächtig resp. verfälscht sind.

In diesem Fall verseift man 2 g Oel oder auch den Abdampfrückstand von 5 g Oel mit weingeistigem Kali, verdünnt die Lösungen mit Wasser, neutralisiert mit Salzsäure, entfernt den Weingeist auf dem Wasserbad, äthert aus und filtriert. In der so erhaltenen wäßrigen Lösung prüft man auf die in Betracht kommenden Säuren.

Ester von Kohlenhydraten.

Ester der Stärke.

Monoformylstärke $(C_7H_{10}O_6)_6$ oder $(C_7H_{10}O_6)_6 + H_2O$. Amorphes, sich an der Luft zersetzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Ameisensäure, Monochloressigsäure und Phenol.

Triformylstärke. Das nach der Verseifung erhaltene Produkt gibt mit Jod keine Blaufärbung.

Acetylstärken. Die Eigenschaften sind abhängig vom Grade der Acetylierung. Bei starker Acetylierung entstehen wasserlösliche, die Jodstärkereaktion gebende Verbindungen.

Triacetylstärke $(C_{12}H_{16}O_8)_x = [C_6H_7(CH_3CO)_3O_5]_x$. Amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Essigsäure. Bläut sich mit Jod nicht.

Stärkexanthogenat (Stärkeviskose) $\left(C_6H_8O_3<\begin{matrix}ONa\\OCS\,.\,SNa\end{matrix}\right)_x$. Amorphe, in Wasser zu viskoser Flüssigkeit lösliche Masse; unlöslich in Weingeist. Kann aus der wäßrigen Lösung ausgesalzen werden. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen; durch Mineralsäuren und starke Essigsäure fällt Stärke aus unter gleichzeitiger Entstehung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Ester der Cellulose und Hydrocellulose.

Monoformylcellulose[1]. Löslich in Ameisensäure und Chlorzinklösung, unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Chloroform, auch in verdünnter Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure (Gelatinierung).

Acetylcellulosen (Celluloseacetate).

Die Eigenschaften der Acetylcellulosen (richtiger Acetylhydrocellulosen) sind abhängig von der Art der Darstellung und dem Grad der Acetylierung. Als Lösungsmittel kommen in Betracht: Eisessig, Chloroform, Epichlorhydrin, Nitromethan, Nitrobenzol, Aceton, Acetylentetrachlorid, vereinzelt auch Weingeist.

Die Acetylcellulosen sind weder explosiv noch entflammbar.

Die Verseifung der Acetylcellulosen kann mit Säuren und Alkalien erfolgen: Zur saueren Verseifung kann man nach Ost[2] ein Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure mit gleichviel Wasser nehmen und etwa 2 Tage einwirken lassen. Verseifung tritt auch durch heiße verdünnte Salzsäure ein. Von kalten verdünnten Säuren werden die Acetylcellulosen wenig angegriffen.

Triacetylcellulose (Cellit) $6[C_6H_7(CH_3CO)_3O_5] + H_2O$.

Unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Essigäther, löslich in Chloroform, Epichlorhydrin, Nitrobenzol. Hinterbleibt beim Verdunsten der Chloroform-Acetonlösung als durchsichtige elastische, irisierende Masse, die gut gegen Elektrizität isoliert.

Eigenschaften der Acetatseide siehe S. 448.

Benzoylcellulosen.

Monobenzoylcellulose $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_9O_4 . O . C_6H_5CO$. Besitzt die Struktur des Ausgangsmaterials. Löst sich weder in Kupferammoniak, noch in den üblichen Lösungsmitteln der Celluloseester, wird aber von Pyridin, Phenol oder Nitrobenzol gelatiniert.

Dibenzoylcellulose $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8O_3(O . C_6H_5CO)_2$. Strukturlose Masse. Löslich in Chloroform, Eisessig, Pyridin, Phenol und Nitrobenzol (Trennung vom Monobenzoat), unlöslich in Weingeist und Aether.

---

[1]) Die sog. Monoformylcellulose ist komplizierter zusammengesetzt und enthält mehr Ameisensäure, als ihrer Bezeichnung entspricht.

[2]) Ost, Zeitschr. f. angew. Chem. **19** (1906) 993.

Cellulosexanthogenat $\left(CS<^{O\,.\,RONa}_{SNa}\right)_x$. (R = Celluloserest.)

Blaßgelbe, in Wasser lösliche Masse, deren Lösung (Viskose) klebt, zähflüssig ist und beim Verdunsten amorphe, durchscheinende Massen zurückläßt.

Unlöslich in Weingeist.

Die Lösung des Xanthogenats (die sich übrigens freiwillig zersetzt), gibt Niederschläge mit Metallsalzen, so mit Zinksalzen (weiß oder gelb), Quecksilbersalzen (gelb), Bleisalzen (orangegelb); sie gibt auch mit Alkalisalzen Fällungen; mit Ammoniumchlorid fällt das Ammoniumsalz.

Einwirkung von Mineralsäuren (Darstellung von Viskoseseide) bewirkt Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausfällen von Hydrocellulose (wohl unter gleichzeitiger Bildung von CS_2); Essigsäure und Ameisensäure zersetzen das Xanthogenat nicht.

Durch Alkalien findet Zersetzung statt.

Unterscheidung der Viskoseseide von anderen Kunstseidearten.

1. Uebergießt man je etwa 0,2 g Nitrocellulose — Kupferoxydammoniakcellulose — und Viskoseseide mit je 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, schüttelt und beobachtet nach einer Stunde, so ist die Flüssigkeit bei der ersten schwach gelblich, der zweiten gelblichbraun und bei Viskoseseide rotbraun (P. Maschner) [1]).

2. Diphenylamin-Schwefelsäure gibt nur mit Nitrocelluloseseide Blaufärbung, mit den anderen nicht.

3. Nitrocelluloseseide und Viskoseseide werden direkt durch basische Farbstoffe angefärbt, Kupfercellulose erst nach Behandlung mit Tanninbrechweinstein.

4. Rutheniumrot färbt Cellulose gar nicht an (mit Ausnahme harziger und schleimiger Verunreinigungen); Nitrocellulose wird durch Rutheniumrot nicht gefärbt; Denitrocellulose färbt sich damit stark rot, Kupfercellulose schwach, Viskoseseide gut rosa (Stadlinger) [2]).

5. Methylenblau (2 %ig) färbt Nitrocelluloseseide lebhaft marineblau, Kupfercellulose schwach, Viskose stark blau (Stadlinger) [2]).

6. Gleiche Mengen (etwa 0,2 g) der zu prüfenden Seiden werden mit Fehlingscher Lösung im Wasserbad 10 Minuten lang erhitzt. Füllt man die Reagenzgläser mit Wasser auf, so zeigt nur das mit

---

[1]) Maschner, nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 1838.

[2]) Stadlinger, nach Pharm. Zentralh. **50** (1913) 1310.

Nitroseide beschickte Probierglas eine Grünfärbung, während die Flüssigkeit der Kupferammoniak- und der Viskoseseide rein blaugelblich ist. An den Fasern der Nitroseide beobachtet man außerdem sehr deutliche Abscheidungen von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul. Nur die Nitroseide zeigt wahrnehmbares Reduktionsvermögen (C. G. Schwalbe)[1].

7. Um Kupferoxydammoniakseide und Viskoseseide zu unterscheiden, übergießt man gleiche Mengen der Seiden mit Chlorzinkjodlösung, entfernt das Reagens nach wenigen Augenblicken, füllt die Reagenzgläser mit Wasser auf, gießt dieses ab und wiederholt das Waschen, bis das Wasser nur noch hellgelb gefärbt oder farblos ist. Kupferoxydammoniakseide erweist sich unter diesen Umständen nur sehr schwach angefärbt und verliert die bräunliche Tönung sehr rasch beim Waschen. Viskoseseide bewahrt die blaugrüne Färbung länger (C. G. Schwalbe)[1].

Proben 6 und 7 können manchmal versagen (C. G. Schwalbe).

8. Acetatseide zeigt im Gegensatz zu den anderen Kunstseidearten in Wasser keine meßbare Quellung. Jod und Schwefelsäure, sowie Chlorzinkjod färben gelb. Eisessig löst bereits in der Kälte rasch. Chromsäure bewirkt schwache Aufquellung ohne Lösung, ebenso Kupferoxydammoniak.

Zündet man ein Faserbüschel der Acetatseide an, so verbrennt sie sehr rasch und hinterläßt einen kohlig-blasigen Rückstand. Die Verbrennungsgase riechen unangenehm, besitzen aber nicht den für tierische Fasern charakteristischen Geruch nach verbrannten Federn (A. Herzog)[2].

9. Die Fasern der Viskoseseide lassen im Querschnitt scharfeckige Formen erkennen (K. Sievern u. F. Mach)[3].

Unterscheidung von echter Seide und Kunstseiden.

1. Natürliche Seide gehört zu den Eiweißkörpern und gibt deshalb die meisten von deren Reaktionen (siehe S. 902); von den künstlichen Seiden verhält sich in dieser Beziehung nur die Gelatineseide ähnlich.

a) Natürliche Seide und Gelatineseide brennen schwer und entwickeln dabei den charakteristischen Geruch von verbranntem Horn (M. Duyk)[4]. Bei den Celluloseseiden tritt dieser nicht auf.

---

[1]) Schwalbe, nach Zeitschr. f. angew. Chem. **21** (1908) 348.

[2]) Herzog, Chem.-Ztg. **34** (1910) 347.

[3]) K. Sievern u. F. Mach, Färberztg. **14** (1903) 54; Chem. Zentralbl. **1903** II, 741.

[4]) Duyk, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **5** (1902) 282.

b) Von den vielen Eiweißreaktionen kann man die Xanthoproteinreaktion (siehe S. 902; 2.) oder die Millonsche Reaktion (siehe S. 902; 3.) verwenden. Letztere kann man nach Scherbatschew[1]) folgendermaßen ausführen: Die zu untersuchende Seidenprobe wird mit einer Mischung aus gleichen Teilen Merkuro- und Merkurinitrat (1 : 20) gekocht; die Fäden natürlicher Seiden färben sich dabei rosa, die Celluloseseiden bleiben ungefärbt.

Die Bildung von Schwefelblei konnte ich dagegen nicht beobachten, als ich Seide mit alkalischer Bleilösung erhitzte.

2. Ammoniakalische Nickeloxydullösung[2]) löst schon bei gewöhnlicher Temperatur die natürliche Seide vollständig auf im Gegensatz zu den künstlichen Seiden (M. Duyk)[3]).

3. Hat man die Fasern mit Kongorot, Benzoazurin oder Methylenblau gefärbt, so erscheinen die Fasern der künstlichen Seide (mit Ausnahme der Acetatseide und der Gelatineseide) stark dichroitisch, während diejenigen der natürlichen Seide keinen Dichroismus zeigen (A. Herzog)[4]).

4. Starke Kalilauge löst Naturseiden (besonders rasch beim Erwärmen), während die meisten Kunstseiden damit nur mehr oder weniger quellen.

5. Die Lösung von Celluloseseiden in konzentrierter Schwefelsäure gibt auf Zusatz einer 50%igen Lösung von α-Naphthol tiefviolette Färbung, echte Seide geringe oder keine[5]).

Ester der Phenole.

Die Phenolester geben die Eisenchloridreaktion und analoge Reaktionen nicht, wenn keine unveresterte Phenolgruppe vorhanden ist. Sie sind jedoch leicht verseifbar, meist schon durch kurzes Kochen mit Laugen (Unterschied von den Phenoläthern). In Alkali sind ebenfalls die Phenolester ohne freie Phenolgruppe unlöslich. Will man nach der Verseifung die Bestandteile des Esters nachweisen, so hat man zu berücksichtigen, daß die Phenole sich mit Alkalien verbinden, daß somit bei Gegenwart von Alkali die überwiegende Mehrzahl der Phenole weder abdestilliert noch ausgeschüttelt werden kann. Hatte man mit Alkali verseift, so wird man deshalb entweder Kohlensäure

[1]) Scherbatschew, nach Jahresber. d. Pharm. 39 (1904) 683.

[2]) Man löst 1 Teil Nickelcarbonat in 6 Teilen Ammoniakflüssigkeit und setzt 6 Teile Wasser zu.

[3]) M. Duyk, l. c., hier auch Nachweis von Kunstseide in Geweben.

[4]) Herzog, Chem.-Ztg. 28 (1904), Rep. 278 und ebenda 34 (1910) 349.

[5]) Vgl. Molisch, Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 258.

einleiten oder nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Natriumcarbonat im Ueberschuß versetzen und dann das Phenol abdestillieren oder ausschütteln; dann wird man wieder ansäuern und die Säure in geeigneter Weise isolieren (siehe S. 416). Hat man durch einen Vorversuch ermittelt, daß durch die Verseifung starke Verfärbung (Bräunung u. dgl.) auftritt, was bei Estern mehrwertiger Phenole (Pyrogallol u. dgl.) vorkommen kann, so verseife man mit verdünnter Säure.

Ester des Phenols.

Salol (Salicylsäurephenylester) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{OH}_{CO.OC_6H_5}$.

Weißes kristallinisches Pulver mit charakteristischem Geruch oder rhombische Tafeln. Smp. 42,5°. Sinkt, wenn geschmolzen, in Wasser unter. Schwer löslich in Wasser, löslich in 10 Teilen Weingeist, leichter in Chloroform und Aether.

Diphenylurethan $C_{26}H_{19}NO_4 = (C_6H_5)_2N.CO.OC_{13}H_9O_2$. Smp. 143—144,5°.

Tribromsalol $C_{13}H_7O_3Br_3 = C_6H_2Br_2<^{OH}_{COOC_6H_4Br}$. Durch Einwirkung überschüssigen Broms. Nadeln. Smp. 195°.

Die weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid violette Färbung, mit Bromwasser weißen Niederschlag von Monobromsalol. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge rasch in Phenol und Salicylsäure. Ersteres ist beim darauf folgenden Ansäuern schon durch den Geruch erkennbar, letztere fällt aus. Ueber die Trennung vgl. auch S. 449.

Nachweis von Salicylsäure in Salol.

Man unterschichtet die ätherische Lösung mit Eisenchlorid, bei Anwesenheit von Salicylsäure bildet sich rasch ein violetter Ring (Griggi) [1].

Analyse eines Gemisches von Salicylsäure, Menthol, Phenol, Salol und Salimenthol nach A. Beythien und P. Atenstädt [2].

Die weingeistige Lösung der Substanz wird zuerst mit Natriumbicarbonat und Wasser versetzt und dann mit Petroläther längere Zeit geschüttelt.

---

[1]) Griggi, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins **49** (1911) 824.

[2]) Beythien u. Atenstädt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **14** (1907) 392.

a) Der Petroläther nimmt Menthol, Salol und Salimenthol auf. Man verseift den mit Alkohol aufgenommenen Verdunstungsrückstand und schüttelt mit Petroläther aus: Menthol.

Die dabei zurückbleibende alkalische Flüssigkeit säuert man an und schüttelt zuerst mit Petroläther aus, der die Salicylsäure, und dann mit Aether, der das (verestert gewesene) Phenol aufnimmt.

b) Die von der ersten Petrolätherausschüttlung verbliebene Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus: Unverestertes Phenol, und dann nach dem Ansäuern abermals mit Aether: Unveresterte Salicylsäure.

Ester der Kresole.

Benzoesäure-p-Kresolester

$$C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5CO \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3.$$

Kristalle. Smp. 70—71°.

Salicylsäure-Kresolester (Kresalole)

$$C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{COO} \cdot C_6H_4CH_3.$$

m-Verbindung. Smp. 74°, p-Verbindung. Smp. 40°.

Ester des β-Naphthols.

Benzoesäure-β-naphtholester (Benzonaphthol)

$$C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5CO \cdot OC_{10}H_7.$$

Nadeln. Smp. 110°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, schwer löslich in Aether und kaltem Weingeist, leicht löslich in Chloroform und Eisessig.

Nachweis von β-Naphthol neben Benzonaphthol (Rosenthaler)[1].

Man schüttelt mit 1,5%iger Natronlauge und filtriert sofort. Bei Gegenwart von β-Naphthol zeigt das Filtrat bläuliche Fluoreszenz und gibt mit Chloroform erwärmt grünliche Färbung (vgl. S. 237 u. 458).

Salicylsäure-β-naphtholester (Betol)

$$C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4(OH)COO \cdot C_{10}H_7.$$

Smp. 95°. Weingeistige Lösung mit Eisenchlorid violett.

Ester des Guajakols.

Kohlensäure-Guajakolester (Guajakolcarbonat, Duotal)

$$C_{15}H_{14}O_5 = CO(OC_6H_4OCH_3)_2.$$

---

[1]) Rosenthaler, Pharmaz. Zentralh. 46 (1905) 489.

Mikrokristallinisches Pulver. Smp. 86—90°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl. Weingeistige Lösung gegen Eisenchlorid negativ.

Phosphorsäure-Guajakolester (Guajakolphosphat)

$C_{21}H_{21}O_7P = PO(OC_6H_4OCH_3)_3$.

Smp. 98°.

Essigsäure-Guajakolester (Guajakolacetat, Eucol)

$C_9H_{10}O_3 = CH_3CO . OC_6H_4OCH_3$.

Flüssigkeit. Sdp. 240°.

Baldriansäure-Guajakolester (Guajakolvalerianat)

$C_{12}H_{16}O_3 = C_4H_9CO . OC_6H_4OCH_3$.

Flüssigkeit. Sdp. 245—265° (?). Spez. Gew. 1,037.

Benzoesäure-Guajakolester (Guajakolbenzoat, Benzosol)

$C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5CO . O . C_6H_4OCH_3$.

Kristalle. Smp. 59°.

Salicylsäure-Guajakolester (Guajakolsalicylat, Guajakolsalol) $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_4(OH)CO . O . C_6H_4OCH_3$. Smp. 65°.

Zimtsäure-Guajakolester (Guajakolcinnamat, Styrakol)

$C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 . CH : CH . CO . OC_6H_4O . CH_3$.

Nadeln. Smp. 130°.

Ester des Resorzins.

Monoacetylresorzin (Euresol) $C_8H_8O_3 = CH_3CO . O . C_6H_4OH$. Dickflüssiger, gelber Sirup. Sdp. 283°. Löslich in verdünntem Alkali.

Diacetylresorzin $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3CO)_2O_2C_6H_4$. Flüssigkeit. Sdp. 278°.

Ester des Pyrogallols.

Monoacetylpyrogallol (Eugallol)

$C_8H_8O_4 = CH_3CO . O . C_6H_3(OH)_2$.

Smp. 131°.

Triacetylpyrogallol (Lenigallol)

$C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3CO)_3O_3C_6H_3$.

Weißliches Pulver. Smp. 165°. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Chloroform löslich.

Ester des Phenolphthaleins.

Diacetylphenolphthalein $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(CH_3CO)_2$. Tafelförmige Kristalle. Smp. 143°. In Wasser unlöslich; löslich in etwa 90 Teilen Weingeist.

Ester der Oxysäuren.

(Acidylverbindungen der Oxysäuren.)

Acetylsalicylsäure (Aspirin)

$$C_9H_8O_4 = C_6H_4(O\,.\,CH_3CO)COOH.$$

Nädelchen. Smp. 137°. In Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösung in verdünntem Weingeist gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung. Neutralisiert man Acetylsalicylsäure mit wäßrigem Natriumcarbonat, so gibt die Lösung Niederschläge mit Eisenchlorid (hellbraun), Bleiacetat (weiß), Kupfersulfat (blaugrün); Bariumchlorid und Quecksilberchlorid fällen nicht.

Acetyltannin siehe S. 379.

Salicylosalicylsäure (Diplosal)

$$C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO\,.\,O\,.\,C_6H_4\,.\,COOH \end{cases}$$

Farblose Kristalle. Smp. 147—148°. Kaum in Wasser, wenig in kaltem Weingeist und Aether löslich. Wird mit Eisenchlorid nicht blau. Wird durch Alkalien zu Salicylsäure aufgespalten.

Zwölfter Abschnitt.

Halogenderivate.

Die allgemeinste Reaktion auf Halogenderivate besteht im Nachweis des Halogens. Da das Halogen meist nicht in ionisierbarer Form vorliegt, so tritt auch mit Silbernitrat meist keine oder keine sofortige Abscheidung von Halogensilber ein. Nur einige Jodsubstitutionsderivate von Kohlenwasserstoffen reagieren verhältnismäßig rasch mit Silbernitrat. Zum Nachweis des Halogens (vgl. S. 8) muß man deshalb meist entweder die organische Substanz völlig oder teilweise zerstören. Folgende Methoden kommen unter anderem[1]) in Betracht:

1. Reaktion von Beilstein. Man glüht zunächst einen Kupferdraht in der Flamme, bis er diese nicht mehr färbt. Dann bringt man etwas Substanz auf den Draht und erhitzt wieder. Bei Gegenwart von Halogen färbt sich die Flamme grün infolge der Bildung flüchtiger Halogenkupferverbindungen. Bei flüchtigen Halogenverbindungen genügt es, wenn man den Kupferdraht in unmittelbarer Nähe eines Schälchens erhitzt, in dem man die Halogenverbindung zur Verdunstung bringt.

2. Verfahren von Carius. Man erhitzt ein Gemisch der Substanz mit der etwa zehnfachen Menge reinem Natriumcarbonat oder Calciumoxyd zum schwachen Glühen in einem Tiegel. Nach dem Erkalten löst man in Wasser oder verdünnter Salpetersäure und weist das jetzt in ionisierbarer Form vorliegende Halogen in üblicher Weise nach.

Weitere Verfahren siehe S. 8.

3. Da viele Halogenverbindungen als Alkoholester der Halogenwasserstoffe zu betrachten sind, so genügt in vielen Fällen schon Verseifung mit wäßrigem oder weingeistigem Alkali zur Herauslösung des Halogens, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + KOH = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5OH} + KCl$$

[1]) Von anderen Verfahren seien noch genannt: Reduktion mit Zinkstaub und (25%iger) Schwefelsäure, mit Natriumamalgam, Oxydation mit Natriumperoxyd (H. Pringsheim, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41** [1908] 4267), mit Bichromat und Schwefelsäure (Baubigny und Chavanne, Emde, Apothekerzeitung **26** [1911] 309).

Sehr häufig, besonders bei Anwendung von weingeistiger Kalilauge, verlaufen die Reaktionen anders. Bei primären Chloriden kann Aetherifizierung eintreten, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + C_2H_5OH + KOH = \underset{\text{Aethyläther.}}{C_2H_5OC_2H_5} + KCl + H_2O$$

Oder es findet Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe statt:

$$\underset{\text{Aethyljodid}}{C_2H_5J} + KOH = \underset{\text{Aethylen.}}{CH_2 : CH_2} + KJ + H_2O$$

Bei manchen Verbindungen genügt schon die Anwendung schwach verseifender Agentien, z. B. Wasser allein oder Bleioxyd u. dgl. Auch hierbei entsteht nicht immer ein Alkohol, von vornherein in den Fällen nicht, in denen der Alkohol nicht existenzfähig ist, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylidendichlorid}}{CH_3CHCl_2} \rightarrow CH_3CH(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH_3CHO} + H_2O$$

Aber auch in Fällen, in denen der Alkohol existenzfähig ist, kann eine andere Verbindung entstehen, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylenchlorhydrin}}{OH . CH_2 . CH_2Cl} \rightarrow \underset{\text{Aethylenoxyd.}}{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2}} + HCl$$

4. Auf die mannigfachen Umsetzungen der Halogenderivate mit Cyankalium, Silbernitrit usw. kann hier nur hingewiesen werden.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Diese sind Gase, Flüssigkeiten oder feste Körper, die in Wasser kaum, in Weingeist u. dgl. leicht löslich sind. Sie sind zum Teil brennbar und brennen dann mit grünumrandeter Flamme. Die Brennbarkeit nimmt mit steigendem Halogengehalt ab; Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind nicht mehr brennbar. Spezifisches Gewicht und Siedepunkt steigen bei analogen Verbindungen mit dem Atomgewicht des Halogens.

Halogenderivate von Paraffinen.

Uebersicht über die Halogenderivate von Paraffinen siehe S. 456 u. 457.

Chloroform (Trichlormethan) $CHCl_3$. Farblose, süßlich riechende und schmeckende Flüssigkeit. Sdp. 61,2°. E. — 63,3°. Spez. Gew. 1,52637 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 1,5039 $\left(\frac{11,8^0}{4^0}\right)$; 1,4963 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Nicht brennbar. Löslich in 140 Teilen Wasser von 17,5° (noch schwerer ist Wasser in Chloroform löslich). Mischbar mit Weingeist u. dgl. Gutes Lösungsmittel, unter anderem für Fette und Kautschuk. Löst Jod mit violetter

Halogenderivate von Paraffine.

Name	Formel	Schmelzpunkt F Erstarrungspunkt E	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
a) Chlorderivate.					
Methylchlorid [1]	CH_3Cl	F — 103,6°	— 23,7°	—	Brennbares Gas
Methylenchlorid [2]	CH_2Cl_2	E — 96,7°	+ 41,6°; 40°	1,37777 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	Brennbar. Löslich in 50 Teilen Wasser
Chloroform	$CHCl_3$	E — 63,3°; F — 70°	61,2°	1,52637 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	E — 22,95°	76,75° (78,5° bei 760 mm)	1,63255 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$	—
Aethylchlorid [3]	C_2H_5Cl	E — 140,85°	14°; 12,5°	0,9214 (0°)	Brennbar. Kaum in Wasser löslich
Aethylidenchlorid	CH_3CHCl_2	E — 96,7°	57,3° 59,9° (korr.)	1,1743 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—
Aethylenchlorid	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	E — 35,3°	83,7°	1,2521 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—
Chloräthylenchlorid [4]	$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	—	114°; 115°	1,4577 $\left(\frac{9,4^0}{4^0}\right)$	—
Aethenyltrichlorid [5]	$CH_3 \cdot CCl_3$	—	74,5°	1,3249 $\left(\frac{26^0}{4^0}\right)$	Riecht chloroformähnlich
As. Tetrachloräthan	$CH_2Cl \cdot CCl_3$	—	138° (135°; 129,5—130°)	1,5424 $\left(\frac{26^0}{0^0}\right)$	—
Symm. Tetrachloräthan [6]	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	F — 36°	147°	1,5897 $\left(\frac{26^0}{0^0}\right)$; 1,6015 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$	—
Pentachloräthan	C_2HCl_5	F — 22°	161,7° (159,1° korr.)	1,6926 $\left(\frac{10^0}{4^0}\right)$; 1,6846 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$	—
Hexachloräthan	C_2Cl_6	F 184° (185°)	Nahe dem Schmelzpunkt	2,011	Kampferartig riechende Kristalle

Methylbromid [7])	CH_3Br	—	+ 4,5° (757,6 mm)	1,732 (0°)	Gibt mit Wasser von 11° kristallinisches Hydrat
Methylenbromid [8])	CH_2Br_2	—	96,5—97,5° (98,5° bei 756 mm)	2,4985 (15°)	Flüssigkeit
Bromoform	$CHBr_3$	E + 7,5°	149—150°; 151,2°	2,9895 (19°)	—
Tetrabrommethan [9])	CBr_4	F + 92,5°	188—189°; 189,5°;	—	Tafelförmige Kristalle
Aethylbromid [10])	C_2H_5Br	E − 119°	38,4°	1,4735 (15°)	Geruch ätherisch
Aethylidenbromid	$CH_3 . CHBr_2$	—	108—110°; 113°	2,103 (15°)	—
Aethylenbromid	CH_2BrCH_2Br	F + 10,012° (9,975°)	130°; 131,6°	2,1901 $\left(\frac{10,9^0}{4^0}\right)$	2,1804 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$
Bromäthylenbromid [11])	$CH_2Br . CHBr_2$	F − 26°	186,5°; 208—211°; 200°	2,6189 $\left(\frac{17,5^0}{4^0}\right)$	—
a-Tetrabromäthan [12])	$CH_2Br . CBr_3$	—	103,5° (13,5 mm)	2,9292 $\left(\frac{17,5^0}{4^0}\right)$	Siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung
Acetylentetrabromid [13])	$CHBr_2 . CHBr_2$	—	124—126° (15 mm)	2,9710 $\left(\frac{17,5^0}{4^0}\right)$	—
Pentabromäthan	C_2HBr_5	F + 56° (56—57°)	210° (300 mm) Zersetzung	—	Prismatische Nadeln
Hexabromäthan [14])	C_2Br_6	210—215° unter Zersetzung	—	—	Prismen, schwer löslich in siedendem Weingeist

c) Jodderivate.

Methyljodid [15])	CH_3J	E − 66,1°	+ 42,8°	2,28517 (15°); 2,295 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
Methylenjodid [16])	CH_2J_2	F + 4°	180° (Zersetzung)	3,3326 (15°)	Gutes Lösungsmittel für P
Jodoform	CHJ_3	F 119°	—	4,008 (17°)	—
Tetrajodmethan	CJ_4	—	—	4,32 (20°)	Reguläre Oktaeder, leicht zersetzlich
Aethyljodid	C_2H_5J	E − 110,9°	72,3°	1,9492 (15°)	Riecht ätherartig
Aethylidenjodid [17])	CH_3CHJ_2	—	177—179°	2,84 (0°)	—
Aethylenjodid [18])	$CH_2J . CH_2J$	F 81—82°	—	—	Säulen oder Tafeln
Methyljodoform [19])	$CH_3 . CJ_3$	F 95° (Zersetzung)	—	—	Gelbe Oktaeder, schwer in kaltem Weingeist löslich
n-Propyljodid	$CH_3CH_2CH_2J$	E − 101,4°	102,4°	1,7427 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—
Isopropyljodid	CH_3CHJCH_3	F − 89 bis − 91,8°	89,5°	1,7109 (15°)	—

[1]) Monochlormethan, Chlormethyl. [2]) Dichlormethan. [3]) Monochloräthan, Chloräthyl. [4]) 1,1,2-Trichloräthan. [5]) 1-Trichloräthan, Methylchloroform. [6]) 1,1,2,2-Tetrachloräthan. [7]) Monobrommethan. [8]) Dibrommethan. [9]) Bromkohlenstoff. [10]) Monobromäthan. [11]) 1,1,2-Tribromäthan, Vinyltribromid [12]) Unsymmetrisches oder 1,1,1,2-Tetrabromäthan. [13]) Symmetrisches oder 1,1,2,2-Tetrabromäthan. [14]) Perbromäthan, sog. Dreifach-Bromkohlenstoff. [15]) Monojodmethan. [16]) Dijodmethan. [17]) α-Dijodäthan. [18]) β-Dijodäthan. [19]) 1,1,1-Trijodäthan.

Farbe. Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht verändert.

Chloroform wird leicht durch Alkalien angegriffen. Die Hauptreaktion verläuft nach:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 4\,KOH = 3\,KCl + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{HCOOK} + 2\,H_2O$$

Durch Nebenreaktionen treten noch Kohlenoxyd und Aethylen auf, besonders bei Anwendung von weingeistiger Kalilauge.

Durch Chromsäure und andere Oxydationsmittel entsteht Phosgen ($COCl_2$).

Reaktionen: 1. Erwärmt man Chloroform nicht zu kurz mit Fehlingscher Lösung, so tritt Reduktion ein, und es bildet sich Kupferoxydul[1]. Auch Neßlers Reagens wird beim Erhitzen reduziert.

2. Erwärmt man Chloroform mit Anilin (oder einem anderen primären Amin) und Kalilauge, so entsteht ein durch unangenehmen Geruch kenntliches Isonitril (A. W. Hofmann)[2]. Empfindlichkeit 1 : 60000.

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 3\,KOH + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} = \underset{\text{Benzoisonitril (Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin).}}{C_6H_5 . NC} + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

3. Erwärmt man Chloroform und Phenole bei Gegenwart von Alkali, so treten Farbenreaktionen ein, von denen besonders die mit Resorzin und den Naphtholen Verwendung finden (Guareschi-Lustgarten)[3]. Näheres über diese Reaktion siehe S. 237.

Verwendet man als Phenol Resorzin und einen Ueberschuß von Natronlauge, so tritt Rotfärbung ein; mit α- oder β-Naphthol erhält man blaue oder blaugrüne Flüssigkeiten (Lustgarten), die mit Säuren rote Niederschläge geben (Empfindlichkeit bei Anwendung von Naphthol 1:24000). Verwendet man weingeistige Thymollösung und ein Stückchen Aetzkali und gibt dann sehr vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt eine durch Erhitzen intensiver werdende Violettfärbung auf (Dupuy)[4].

---

[1] Die reduzierende Wirkung des Chloroforms beruht nicht auf der Bildung von Formiat, da dieses alkalische Kupferlösung nicht reduziert; vielleicht ist es eine bei der Verseifung zunächst entstehende Verbindung $CH(OH)_3$, die reduzierend wirkt.

[2] A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **3** (1870) 767.

[3] Guareschi, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **5** (1872) 1055; Lustgarten, Anz. d. Akad. Wien 1882, 101; Zeitschr. f. anal. Chem. **22** (1883) 97, 467.

[4] Dupuy, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 120.

4. Kocht man Chloroform mit Weingeist, Phenylhydrazin und einem Stückchen Aetzkali[1]) und übersättigt zuletzt mit Salzsäure (1,19), so erhält man eine stark violette Flüssigkeit.

5. Analytisch weniger bequem ist die Ueberführung in Blausäure. Man erwärmt mit Ammoniak und weingeistiger Kalilauge am besten im zugeschmolzenen Rohr auf 100°.

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 2\,NH_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + \underset{\text{Ammoniumcyanid.}}{NH_4CN} + 3\,H_2O$$

Ueber den Nachweis der Blausäure siehe S. 492.

Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachlormethan, „Tetra") CCl_4. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 76,75°, 78,5° (760 mm). E. −22,95°. Spez. Gew. 1,63255 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 1,6084 $\left(\frac{9{,}5^0}{4^0}\right)$; 1,6239 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Nicht brennbar. Kaum in Wasser löslich (1 : 1250). Mischbar mit Weingeist, Aether, Benzol. Besitzt als Lösungsmittel ähnliche Eigenschaften wie Chloroform. Indifferent gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure und starke Salpetersäure. Verseifung mit weingeistiger Kalilauge:

$$\underset{\text{Tetrachlorkohlenstoff}}{CCl_4} + 6\,KOH = 4\,KCl + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3} + 3\,H_2O$$

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; mit Naphthol und Natronlauge tritt beim Erwärmen keine Färbung ein. (Unterschiede gegenüber Chloroform.)

Mit Triäthylphosphin entsteht in absolut-ätherischer Lösung ein weißer Niederschlag, mit unreinem Tetra zunächst Rosafärbung (Radcliffe)[2]). Läßt man mit Phenylhydrazin stehen, so entsteht eine weiße kristallinische Substanz. Smp. 198—200°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, wird durch Alkalien rot (Radcliffe)[3]).

Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff.

Man führt den Schwefelkohlenstoff mit weingeistiger Kalilauge in Kaliumxanthogenat über. Ueber dessen Nachweis siehe S. 646 u. 661.

---

[1]) Die Flüssigkeit kann sich dabei rot färben; gleichzeitig entwickelt sich Isonitril, wohl weil das Phenylhydrazin zunächst zu Anilin und Ammoniak aufgespalten wird.

[2]) Radcliffe, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 229, nach Chem. Zentralbl. **1909** I, 1907.

[3]) Nach W. Schmitz-Dumont (Chem.-Ztg. **21** [1897] 511) bilden sich aus Phenylhydrazin und Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Auftreten von Stickstoff lange seidenglänzende Nadeln eines basischen Hydrochlorids des Phenylhydrazins $(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2HCl$.

Aethylidenchlorid (α-Dichloräthan) $C_2H_4Cl_2 = CH_3 . CHCl_2$.

Farblose in Geruch und Geschmack dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit. Sdp. 57,3° (59,9° korr.). E. − 96,7°. Spez. Gew. 1,1863 $\left(\frac{12^0}{4^0}\right)$; 1,1743 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl.

Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge entsteht Chloräthylen (Vinylchlorid). Sdp. − 18°. Geruch knoblauchartig.

$$\underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3 . CHCl_2} - HCl = \underset{\text{Chloräthylen.}}{CH_2 : CHCl}$$

Bräunt sich mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und gibt nicht die Isonitrilreaktion.

Aethylenchlorid (β-Dichloräthan) $C_2H_4Cl_2 = CH_2Cl . CH_2Cl$. Farblose, in Geruch und Geschmack dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit. Sdp. 83,7°. E. − 35,3°. Spez. Gew. 1,2521 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Mit alkoholischer Kalilauge entsteht in der Hitze Chloräthylen.

Indifferent gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure (Unterschied gegenüber Aethylidenchlorid), ebenso gegen Fehlingsche Lösung und bei der Isonitrilreaktion.

Tetrachloräthan (symm. Tetrachloräthan, Acetylentetrachlorid) $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2 . CHCl_2$. Farblose Flüssigkeit. Smp. − 36°. Sdp. 147°. Spez. Gew. 1,5897 $\left(\frac{26^0}{0^0}\right)$; 1,6015 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$.

Die Handelsware (Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. Nürnberg) zeigt folgende Eigenschaften:

Erstarrt mit weingeistiger Kalilauge sofort zu einem Kristallbrei, der in Wasser gelöst Chloridreaktion gibt. Erhitzt man mit Resorzin und einem Stückchen festem Kaliumhydroxyd, so umgibt sich letzteres mit einer rötlichen Rinde; nimmt man statt Resorzin α-Naphthol, so wird die Rinde sofort grün, später braun. Beim Erhitzen mit Anilin und Kalilauge entsteht kein Isonitrilgeruch. Fehlingsche Lösung negativ.

Bromoform (Tribrommethan) $CHBr_3$. Farblose, dem Chloroform in Geruch und Geschmack ähnliche Flüssigkeit. Sdp. 149—150° (151,2°); 145,5—146° (747,5 mm). E. + 7,5°. Spez. Gew. 2,895 (19°).

In chemischer Beziehung ist Bromoform das völlige Analogon von Chloroform. Alle dort (S. 458) angeführten Reaktionen treten auch mit dem Bromoform ein.

Jodoform (Trijodmethan) CHJ_3.

Hexagonale Tafeln und Blättchen. Smp. 119°. Geruch eigen-

tümlich und charakteristisch. Verdunstet leicht freiwillig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich auch in seinen Lösungen beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod allmählich.

Unlöslich in Wasser, löslich in 50 Teilen kaltem und 9 Teilen siedendem Weingeist (96 %ig), leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

Jodoform gibt an kalte 20 %ige Silbernitratlösung sein Jod ab:

$$CHJ_3 + 3\,AgNO_3 + H_2O = 3\,AgJ + 3\,HNO_3 + CO.$$

Mit wenig weingeistiger Kalilauge erhitzt wird Jodoform in Methylenjodid übergeführt:

$$\underset{\text{Jodoform}}{CHJ_3} + KOH = \underset{\text{Methylenjodid.}}{CH_2J_2} + KJ + O$$

Mit mehr weingeistiger Lauge verläuft die Reaktion ähnlich wie beim Chloroform unter Formiatbildung. Ueberhaupt sind die Reaktionen des Jodoforms im allgemeinen denen des Chloroforms analog. So treten auch mit Jodoform die Isonitrilreaktion und die Rotfärbung mit Resorzin und Natronlauge ein.

Reaktion von Denigès[1]): Die gelbe Lösung von Jodoform in Dimethylanilin wird bis nahe zum Sieden erhitzt oder bis die Flüssigkeit sich dunkler färbt (längeres Erhitzen wirkt schädlich). Nach dem Erkalten mit Weingeist verdünnt, erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Licht rot, im reflektierten violett oder bei geringer Jodoformmenge nur violett (Bildung von Rosanilinsalzen). Absorptionsspektrum im Gelb und der Hälfte des Grün. Empfindlichkeit 0,1 mg Jodoform.

Aethyljodid (Jodäthyl, Monojodäthan) C_2H_5J. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 72,3°. E. $-$110,9°. Spez. Gew. 1,9492 (15°); 1,943 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Reagiert mit Silbernitrat schon in der Kälte. Brom und starke Salpetersäure scheiden daraus Jod ab. Mit heißer weingeistiger Kalilauge entsteht neben Aethylen Aether.

Halogenderivate von Olefinen.

Monochloräthylen (Vinylchlorid) $C_2H_3Cl = CH_2 : CHCl$. Gas. Sdp. $-$18°.

Dichloräthylene:

Unsymmetrisches Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2 = CH_2 : CCl_2$. Flüssigkeit. Sdp. 35°, 37°. Spez. Gew. 1,250 (15°).

[1]) Denigès, Journ. Pharm. Anvers, nach Jahresber. d. Pharm. 35 (1900) 207.

Symmetrisches Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2 = CHCl : CHCl$. Flüssigkeit. Sdp. 55° [1]), 53—58°.

Trichloräthylen (Westrosol) $C_2HCl_3 = CHCl : CCl_2$. Nicht brennbare Flüssigkeit. Smp. — 73°. Sdp. 87—88°. Spez. Gew. 1,4762 (15°); 1,4660 $\left(\frac{17{,}6^0}{4^0}\right)$. $n_D^{19,8} = 1{,}4777$. Löst Fette. Erhitzt man mit Resorzin und einem Stückchen festem Aetzkali, so umgibt sich dieses mit einer rötlichen Rinde. Mit Anilin und weingeistiger Kalilauge erhitzt, tritt ein schwach isonitrilähnlicher Geruch auf. Mit weingeistiger Kalilauge entsteht sofort klare Lösung (Unterschied von Tetrachloräthan).

Perchloräthylen (Tetrachloräthylen) $C_2Cl_4 = CCl_2 : CCl_2$. Flüssigkeit. Smp. — 19°. Sdp. 121°. Spez. Gew. 1,6239 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; 1,6080 $\left(\frac{25^0}{4^0}\right)$.

Dijodoform (Tetrajodäthylen, Perjodäthylen)

$$C_2J_4 = CJ_2 : CJ_2.$$

Gelbe Prismen (aus Aether) oder Blättchen (aus Toluol oder Eisessig). Geruchlos. Smp. 192°, 187°. Unlöslich in Wasser; schwer in kaltem absolutem Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, auch in Chloroform und Benzol löslich. Zersetzt sich an der Sonne in Jod und Dijodacetylen C_2J_2 (Smp. 78°, 82°). Wird nicht von kochender konzentrierter Salpetersäure, wohl aber von weingeistiger Kalilauge angegriffen.

Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Das chemische Verhalten der Halogene in den Substitutionsderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist verschieden, je nachdem sie sich im Kern oder in einer Seitengruppe befinden. In letzterem Fall verhalten sie sich wie bei den aliphatischen Verbindungen (siehe S. 454). Im Gegensatz hierzu ist das Kernhalogen, besonders das Chlor, viel fester gebunden und setzt sich nicht mit Alkalien, Am-

---

[1]) Nach Chavanne, Bull. Soc. Chim. Belg. **26** (1913) 287, sowie W. Herz und W. Rathmann, Chem.-Ztg. **37** (1913) 621, ist das käufliche Dichloräthylen ein Gemisch der zwei geometrisch Isomeren

cis-Dichloräthylen Sdp. 48,8° (763 mm). Spez. Gew. 1,2650 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$

trans-Dichloräthylen Sdp. 59,8° (763 mm). Spez. Gew. 1,2896 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$.

moniak, Silbernitrat u. dgl. um. Doch kann es in vielen Fällen durch metallisches Natrium in Reaktion gebracht werden. Bromide und Jodide sind vielfach reaktionsfähiger als die Chloride.

Uebersicht über die Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe siehe S. 464 u. 465.

Halogenderivate von Alkoholen.

Trichlorisopropylalkohol (Isopral)

$$C_3H_5OCl_3 = CCl_3 . CHOH . CH_3.$$

Schlafmittel.

Aromatisch riechende und brennend schmeckende Prismen. Smp. 49,2°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Nach Uebergießen des Isoprals mit Ammoniak tritt rasch Verflüssigung ein; setzt man dann Silbernitrat hinzu und erwärmt, so scheidet sich ein brauner kristallinischer Niederschlag ab.

In Natronlauge löst sich Isopral zunächst unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung; dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet zuletzt ein hellgrünes Oel ab. In der wäßrigen Flüssigkeit kann dann Chlorid auf übliche Weise nachgewiesen werden. Bei dieser Reaktion entstehen unter anderem Kohlenoxyd, Ameisensäure und Milchsäure.

Trichlorpseudobutylalkohol (Chloreton, Aceton-Chloroform) $C_4H_7OCl_3 + \frac{1}{2} H_2O = (CH_3)_2C{<}^{OH}_{CCl_3} + \frac{1}{2} H_2O$. Kristalle. Smp. 96—97°. Sdp. 167°. Kaum in Wasser löslich.

Beim Kochen mit Natronlauge und Resorzin tritt Rosafärbung auf. Kocht man 5 ccm einer weingeistigen 5 %igen Lösung des Acetonchloroforms mit 1—2 ccm Natronlauge, so trübt sich die Mischung und enthält dann Aceton (Denigès)[1]. Nachweis des Acetons siehe S. 154.

Halogenderivate von Aldehyden.

Chloral (Chloralum, Trichloracetaldehyd) $C_2HCl_3O = CCl_3 . CHO$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Sdp. 97,2° (korr.). Spez. Gew. 1,5197 (15°). Leicht löslich in Wasser (unter Uebergang in Chloralhydrat) und in Weingeist (unter Uebergang in Chloralalkoholat). Geht mit konzentrierter Schwefelsäure allmählich in ein porzellanartiges Polymeres über. Gibt die Reaktionen der Aldehyde, auch die

[1]) Denigès, Rep. de Pharm. 1905, 490, nach Pharm. Ztg. 50 (1905) 1009.

Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Formen
a) Chlorverbindungen.					
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	− 45°	+ 132°	1,1125 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
o-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	—	179° (i. D.)	1,3254 (0°)	—
m-Dichlorbenzol		—	172° (767 mm) (i. D.)	1,307 (0°)	—
p-Dichlorbenzol		+ 53°	172 (173,7°) (i. D.)	1,4581 (20°)	Monokline Blätter
1,2,3-Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$	53—54°	218—219°	—	Tafeln
1,2,4-Trichlorbenzol		16°	213° (207—208°)	—	—
1,3,5-Trichlorbenzol		63,4°	208,5° (763,8 mm)	—	Nadeln
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$	45—46°	254°	—	—
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		50—51°	246°	—	Nadeln
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		140—141°	243—246°	—	Monoklin
Pentachlorbenzol	C_6HCl_5	85—86°	275—277°	1,8422 (10°)	Nädelchen
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	226°	326°	—	Dünne Prismen
o-Chlortoluol	$C_6H_4Cl \cdot CH_3$	− 34°	157°; 159,38° (760 mm)	1,0877 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
m-Chlortoluol		—	162,2° (756,5 mm)	1,07218 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$	—
p-Chlortoluol		+ 7,4°	162,3° (756,4 mm)	1,0749 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
Benzylchlorid [1])	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	− 48°; − 43,2° (korr.)	179° (i. D.), 175° (769,3 mm)	1,1040 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
Benzalchlorid [2])	$C_6H_5CHCl_2$	− 16,1° (korr.)	206° (212—214°)	1,295 (16°)	—
Benzotrichlorid [3])	$C_6H_5CCl_3$	− 21,2° (korr.)	213—214°	1,380 (14°)	—
Pentachlortoluol	$C_6Cl_5 \cdot CH_3$	+ 218°	301°	—	Feine Nadeln
Hexachlortoluol	$C_6Cl_5 \cdot CH_2Cl$	+ 103°	325—327°	—	Feine Nadeln
b) Fluorverbindungen.					
Fluorbenzol	C_6H_5Fl	—	85°	1,0290 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$	—
p-Fluortoluol	$C_6H_4FlCH_3$	—	116—117° (i. D.)	0,992 (25°)	—

[1]) Beim Kochen von Benzylchlorid mit wäßriger Lösung von Bleinitrat entsteht Benzaldehyd.

[2]) [illegible] durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung und mit Wasser allein bei 140—160°.

[3]) Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink [illegible]

Brombenzol	C_6H_5Br	— 30,5° (korr.)	155°; 157°; 165,15°	1,4991 ($\frac{[illegible]}{15^0}$)	—
o-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	+ 5,6°	233,8° (751 mm)	1,997 (17,6°)	—
m-Dibrombenzol		1—2°	219,4° (758,4 mm)	1,955 ($\frac{18,6^0}{4,2^0}$)	—
p-Dibrombenzol		89,3° (korr.)	219°	—	Monokline Prismen oder Blätter
1,2,3-Tribrombenzol	$C_6H_3Br_3$	87,4°	—	—	Rhombische Tafeln
1,2,4-Tribrombenzol		44°	275—276°	—	Nadeln
1,3,5-Tribrombenzol		119,6°	278°	—	Nadeln
1,2,3,5-Tetrabrombenzol	$C_6H_2Br_4$	98,5°	329°	—	—
1,2,4,5-Tetrabrombenzol		177—178°	—	—	Nadeln
Pentabrombenzol	C_6HBr_5	158° (159—160°)	—	—	Nadeln
Hexabrombenzol	C_6Br_6	Ueber 315°; 306—308°	—	—	Nadeln
o-Bromtoluol	$C_6H_4Br . CH_3$	— 25,9°	180,3° (754 mm)	1,4309 ($\frac{15^0}{15^0}$)	—
m-Bromtoluol		— 39,8°	183,7° (759,5 mm)	1,40988 ($\frac{20^0}{4^0}$)	—
p-Bromtoluol		+ 28,5°	183,57° (758 mm)	—	Rhomben
Benzylbromid	$C_6H_5 . CH_2Br$	—	198—199°	1,4380 ($\frac{23^0}{0^0}$)	—
Benzalbromid	$C_6H_5CHBr_2$	4—5°	156° (23 mm)	1,51 (15°)	—
Pentabromtoluol	$C_6Br_5 . CH_3$	282°; 285,5°	—	—	Nadeln

d) Jodverbindungen.

Jodbenzol	C_6H_5J	— 28,5°	188,2°	1,8401 ($\frac{15^0}{15^0}$)	—
o-Dijodbenzol	$C_6H_4J_2$	+ 27°	286,5° (751 mm)	—	Prismen oder Tafeln
m-Dijodbenzol		40,4°; 38°	284,7° (756,5 mm)	—	Rhombische Tafeln
p-Dijodbenzol		129,4°	285°	—	Blättchen
1,2,3-Trijodbenzol	$C_6H_3J_3$	116° (86°)	—	—	—
1,2,4-Trijodbenzol		91,4°	—	—	—
1,3,5-Trijodbenzol		182—184°	—	—	—
1,2,3,4-Tetrajodbenzol	$C_6H_2J_4$	114°; 136°	—	—	—
1,2,3,5-Tetrajodbenzol		148°	—	—	—
1,2,4,5-Tetrajodbenzol		165°	—	—	—
Pentajodbenzol	C_6HJ_5	172°	—	—	—
Hexajodbenzol	C_6J_6	340—350° (Zersetz.)	—	—	—
o-Jodtoluol	$C_6H_4J . CH_3$	—	204°; 211°	1,697 (20°)	—
m-Jodtoluol		—	204°	1,698 (20°)	—
p-Jodtoluol		35°	211,5°	—	Blättchen
Benzyljodid	$C_6H_5 . CH_2J$	+ 24,1°	—	—	—

Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Ueber andere Reaktionen siehe Chloralhydrat.

Chloralhydrat (Chloralum hydratum, Trichloracetaldehydhydrat) $C_2H_3Cl_3O_2 = CCl_3CHO + H_2O$ oder $CCl_3 . CH{<}^{OH}_{OH}$. Schlafmittel.

Farblose, monokline, eigentümlich riechende Kristalle. Smp. 57°. Sdp. 97,5° unter Zerfall in Chloral und Wasser. Leicht in (1/3 Teil) Wasser zu schwach saurer Flüssigkeit löslich, leicht auch in Weingeist und Aether, weniger leicht in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol, leichter in den heißen Flüssigkeiten.

Chloralhydrat zeigt im allgemeinen die Reaktionen der Aldehyde, z. B. die Reduktionsreaktionen, rötet aber fuchsinschweflige Säure nicht[1]). Salpetersäure oxydiert zu Trichloressigsäure.

Mit wäßrigen Alkalien (auch mit gebrannter Magnesia) zersetzt es sich in der Hauptsache unter Bildung von Chloroform und Formiat:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3CHO} + KOH = \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{HCOOK}$$

Daneben verläuft noch in geringem Maße eine andere Reaktion, die zur Bildung von Kohlenoxyd führt.

Geht mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst in Chloral (Auftreten von Tropfen) über.

Die konzentrierte wäßrige Lösung besitzt ein großes Lösungsvermögen für eine große Reihe von Körpern.

Reaktionen:

Da Chloralhydrat durch Alkali unter Bildung von Chloroform zersetzt wird, so gibt es die Reaktionen, die auch mit Chloroform bei Gegenwart von Alkali eintreten (siehe S. 458), so die Isonitrilreaktion und die Farbenreaktionen mit Phenolen.

Zur Unterscheidung von Chloroform können (abgesehen von den physikalischen Eigenschaften) folgende Reaktionen dienen:

1. Chloralhydrat gibt mit Neßlers Reagens einen Niederschlag, der über Ziegelrot in Gelbgrün übergeht (Jaworowski)[2]) (Chloroform gibt in der Kälte keine Reaktion, beim Erwärmen Reduktion).

2. Beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid gibt Chloralhydrat Rotfärbung oder rötlichen Niederschlag (Ogston)[3]); mit Chloroform negativ.

---

[1]) Auch mit Nitroprussidnatrium und m-Dinitrobenzol + Alkali treten keine Farbenreaktionen ein.

[2]) Jaworowski, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **33**, 373, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 60.

[3]) Ogston, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **19**, 77, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **21** (1882) 124.

3. Chloralhydrat gibt mit einer Lösung von Pyrogallol in konzentrierter Schwefelsäure eine blaue, mit Resorzin ebenso eine rotviolette Färbung (Gabutti)[1]; Chloroform verhält sich negativ.

4. Erwärmt man Chloralhydrat mit Magnesiumoxyd und Wasser, so bildet sich (siehe oben) neben Chloroform Formiat, das auf bekannte Weise (siehe S. 277) nachgewiesen wird; Chloroform wird von Magnesiumoxyd nicht angegriffen.

5. Die Niederschlagsbildung mit Phenylhydrazin (siehe das folgende).

Mikrochemie: Gibt mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat farblose, später gelb und braun werdende Nadeln (Behrens).

Nachweis kleiner Mengen Chloral neben Chloroform.

Man führt nach T. Jona[2]) das Chloral in Acetaldehyd über und weist diesen durch die Nitroprussidreaktion (vgl. S. 124) nach.

Man läßt in schwach schwefelsaurer Lösung mit Zink unter Verschluß mit Watte bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung in der Kälte stehen. Dann bringt man in den Hals des Kolbens einen mit frischbereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium und Piperidin (5%ig) getränkten Filtrierpapierstreifen. Nach kurzem Erwärmen färbt sich dieser blau (Empfindlichkeit 1 : 20000).

Chloralalkoholat (Chloraläthylalkoholat)

$$C_4H_7Cl_3O_2 = CCl_3CH<^{O \cdot C_2H_5}_{OH}.$$

Farblose Kristalle. Smp. 56°, 50°. Sdp. 114—115°. Löst sich langsam in Wasser unter Bildung von Chloralhydrat. Zersetzt sich mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Chloral und Alkohol.

Unterschiede gegenüber Chloralhydrat: Außer dem physikalischen Verhalten (besonders der langsame Lösungsvorgang in Wasser ist charakteristisch) kommt folgendes in Betracht: 1. Beim Erhitzen des Chloralalkoholats entstehen brennbare Dämpfe. 2. Die wäßrige Lösung gibt mit Jodjodkalium und Natronlauge erwärmt Jodoform.

Bromal (Tribromacetaldehyd) $C_2HBr_3O = CBr_3 . CHO$. Flüssigkeit. Sdp. 174°, 172—173°. Spez. Gew. 3,34. Verhält sich dem Chloral analog und gibt demgemäß mit Alkalien Bromoform und Ameisensäure.

---

[1]) Gabutti, Boll. Chim. Pharm. 1903, 777, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 252.

[2]) T. Jona, nach Chem. Zentralbl. **1912** I, 1148.

Bromalhydrat $C_2H_3Br_3O_2 = CBr_3 . CHO + H_2O$. Rhombische Blätter. Smp. 53,5°. Kristallisiert aus Wasser in monoklinen Kristallen $CBr_3 . CH(OH)_2 + H_2O$. Spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Bromal.

Butylchloralhydrat $C_4H_7Cl_3O_2 = CH_3CHCl . CCl_2 . CH<^{OH}_{OH}$. Weiße Blättchen von bitterlichem Geschmack. Smp. 78° (unter Zerfall in Wasser und Butylchloral). Schwer (1 : 30) in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen ebenfalls unter Zerfall in seine Komponenten flüchtig. Gibt mit kaltem Alkali Dichlorpropylen und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Butylchloralhydrat}}{CH_3 . CHCl . CCl_2 . CH(OH)_2} = \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH} + \underset{\text{Dichlorpropylen.}}{CHCl : CCl . CH_3} + HCl$$

Mit Resorzin oder Naphthol und Natronlauge treten keine Farbenreaktionen ein. Beim Erwärmen mit Pyrogallolschwefelsäure entsteht eine weinrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser blaßviolett wird (Gabutti)[1].

Halogenderivate der Säuren.

a) Halogenderivate gesättigter Säuren.

Monochloressigsäure $C_2H_3ClO_2 = CH_2Cl . COOH$. Kristallmasse feiner Nadeln oder (aus Benzol oder Eisessig) große rhombische Tafeln. Smp. der stabilen Form 62°, der labilen Form 56,3°. Sdp. 185—187°. Bildet beim Erwärmen stechende und ätzende Dämpfe. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Aetzend. Geht durch Kochen mit Wasser, rascher durch Alkalien in Glykolsäure (siehe diese) über.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2COOH$. Flüssigkeit, die nach dem Erstarren bei 4° schmilzt. Sdp. 189—191°. Spez. Gew. 1,5216 (15°). Kochen mit Wasser oder Alkali führt zu Glyoxalsäure (siehe S. 385).

Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = CCl_3COOH$. Zerfließliche rhomboëdrische Kristalle. Smp. 55°. Sdp. 195°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, rascher durch Alkalien in Chloroform und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Trichlor-essigsäure}}{CCl_3COOH} = \underset{\text{Chloro-form.}}{CHCl_3} + CO_2$$

---

[1]) Gabutti, Boll. Chim. Pharm. 1903, 777, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 252.

Die mit Alkali erwärmte Lösung gibt infolgedessen die Reaktionen des Chloroforms (vgl. S. 458).

1 g Trichloressigsäure gibt mit 0,5 g Antipyrin und 2—3 ccm Wasser ½ Minute lang erhitzt Chloroform (Unterschied von Chloralhydrat) (Stollé)[1].

Monojodbehensäure $C_{22}H_{43}JO_2$.

Calciumsalz $(C_{22}H_{42}JO_2)_2Ca$ = Sajodin. Weißes sich fettig anfühlendes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist und Aether, löslich in Chloroform. Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure macht Jod frei.

b) Halogenderivate ungesättigter Säuren.

Jodostarin (Tairinsäuredijodid)

$$C_{18}H_{32}O_2J_2 = CH_3 . (CH_2)_{10}CJ : CJ . (CH_2)_4COOH.$$

Feine glänzende, weiße Kristallschuppen. Smp. 49°. Nicht in Wasser löslich, schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist, Aether, Benzol u. dgl.

Mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte langsam rotviolett; rasche Jodausscheidung beim Erwärmen.

Halogenderivate von Säureamiden.

Neuronal (Diäthylbromacetamid)

$$C_6H_{12}NOBr = (C_2H_5)_2C{<}^{Br}_{CONH_2}.$$

Schlafmittel. Weißes kristallinisches Pulver. Smp. 66—67°. Löslich in 115 Teilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist u. dgl. Geruch eigenartig. Geschmack bitter kühlend.

Wird schon durch Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und Aethylcrotonsäureamid $C_2H_4 : C(C_2H_5) . CONH_2$ (Smp. 99°) zerlegt. Erhitzen mit Natronlauge liefert unter anderem Bromid, Cyanid und Diäthylketon.

Die wäßrige Lösung gibt mit Neßlerschem Reagens sofort einen weißen, beim Erhitzen gelblich werdenden Niederschlag.

Kocht man 0,2 g Neuronal, 0,1 g gelbes Quecksilberoxyd und 5 ccm Wasser einige Minuten, so scheidet die heiß filtrierte Flüssigkeit beim Erkalten eine weiße Quecksilberverbindung ab (Zernik)[2].

---

[1]) Stollé, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **20** (1910) 371.

[2]) Zernik, Apotheker-Ztg. **19** (1904) 873.

Halogenderivate von Harnstoffderivaten.

Bromural (Bromisovalerianylharnstoff)

$$C_6H_{11}N_2O_2Br = (CH_3)_2 . CH . CHBr . CO . HN . CO . NH_2.$$

Schlafmittel. Nadeln vom Smp. 154° (Handelsprodukt ca. 147°). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Erwärmt man mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt der Geruch nach Isovaleriansäure auf. Neßlers Reagens bewirkt beim Erwärmen braunroten Niederschlag. Die Lösung in Natronlauge gibt mit Jodjodkalium nach einiger Zeit gelbliche Ausscheidung (Jodoform?).

Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge findet Bromidbildung und Entwicklung von Ammoniak statt. Erhitzt man die weingeistige Lösung mit Natriumäthylat einige Stunden auf dem Wasserbad, so hinterläßt die vom Bromnatrium abgetrennte Flüssigkeit beim Eindampfen eine kristallinische Ausscheidung [= Dimethylacrylsäure $C_5H_8O_2$?]. Smp. 208° (aus Wasser umkristallisiert).

Diogenal (N-Dibrompropyl-C,C-Diäthylbarbitursäure)

$$C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CO-NH \\ CO-N \end{matrix}>CO \quad (N-CH_2 . CHBr . CH_2Br).$$

Weißes kristallinisches Pulver. Smp. 125°. Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist u. dgl., auch in warmem Benzol und warmem Oel, ferner in 200 Teilen 1%iger Natriumcarbonatlösung.

Reaktionen[1]: 1. Erhitzt man mit Natronlauge und säuert mit Salzsäure an, so scheidet sich auf Zusatz von Chlorwasser Brom aus.

2. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd entwickelt sich Ammoniak.

3. Die aus 0,05 g Diogenal und 15 ccm Wasser nach Aufkochen, Abkühlen und Filtrieren erhaltene Flüssigkeit gibt nach Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure mit Millons Reagens eine weiße, flockige Fällung, die sich in reichlichem Ueberschuß des Reagens löst.

4. Gibt man die Lösungen von 0,1 g Diogenal in 3 ccm $\frac{n}{5}$-Kalilauge mit einem Gemisch von 1 ccm 5%iger Quecksilberchloridlösung und 5 Tropfen Kalilauge zusammen und erhitzt, so löst sich das Quecksilberoxyd nicht auf, sondern zersetzt sich unter Verfärbung. Unterschied vom Veronal, wo das Quecksilberoxyd gelöst und beim Kochen ein kristallinischer Niederschlag ausgeschieden wird, und vom Proponal, welches das Quecksilberoxyd nicht völlig auflöst, aber beim Erhitzen der Mischung die gelbe Farbe verschwinden läßt unter so-

[1]) Nach Pharm. Zentralh. **54** (1913) 1321.

fortiger Entstehung eines anfangs flockigen, dann pulvrigen weißen Niederschlags.

Jodival (Jodisovalerianylharnstoff)

$C_6H_{11}N_2O_2J = (CH_3)_2 . CH . CH . J . CO . HN . CO . NH_2$.

Nadeln. Smp. 180°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Adalin (Bromdiäthylacetylharnstoff)

$C_7H_{13}N_2O_2Br = (C_2H_5)_2 . CBr . CO . NH . CONH_2$.

Weiße Kristallnadeln. Smp. 115°, 117—118°. Schwer in kaltem (in ca. 200 Teilen) Wasser löslich, leichter in heißem, leicht in Weingeist u. dgl. Erwärmt man gelinde mit verdünnter Lauge, so entstehen unter anderem Cyanid und Bromid.

Achibromin (α-Monobromisovalerianoglykolylharnstoff)

$C_7H_{12}N_2BrO_4 = (CH_3)_2 . CHBr . COOCH_2 . CONH . CONH_2$.

Weiße perlmutterglänzende Schuppen. Smp. 153—155°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist löslich.

Achijodin $C_7H_{12}N_2JO_4$. Blättchen (aus Weingeist). Smp. 156°.

Halogenderivate von Phenolen.

Für die Kernhalogene dieser Gruppe gilt dasselbe wie für das Kernhalogen der aromatischen Kohlenwasserstoffe; dagegen ist die Haftung der an der Phenolgruppe befindlichen Halogene eine sehr lockere.

Chlorphenole $C_6H_5OCl = C_6H_4<^{OH}_{Cl}$.

o-Chlorphenol. Smp. + 7°. Sdp. 175—176° (i. D.).

m-Chlorphenol. Kristalle. Smp. 28,5°. Sdp. 214° (i. D.).

p-Chlorphenol. Kristalle. Smp. 37°. Sdp. 217°.

2,4,6-Trichlorphenol (1) (Omol) $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2<^{OH}_{Cl_3}$. Smp. 67—68°. Sdp. 243,5—244,5°.

Bromphenole $C_6H_5OBr = C_6H_4<^{OH}_{Br}$.

o-Bromphenol. Erstarrt bei 5—6°. Sdp. 194—195°. Geruch unangenehm.

m-Bromphenol. Blätterig-kristallinisch. Smp. 32—33°. Sdp. 236—236,5°.

p-Bromphenol. Tetragonale Kristalle (aus Chloroform). Smp. 63—64°. Sdp. 238°, 235—236°.

2,4,6-Tribromphenol (1) (Bromol) $C_6H_3Br_3O = C_6H_2<^{OH}_{Br_3}$. Feine lange Nadeln (aus Weingeist). Smp. 95 °, 93—94 °. Leicht sublimierbar.

Tribromphenolwismut (Xeroform)

$$(C_6H_2Br_3O)BiOH + Bi_2O)?$$

Gelbes geruch- und geschmackloses in Wasser unlösliches Pulver mit ca. 60 % Bi_2O_3.

Tribromphenolbrom

$C_6H_2Br_4O = C_6H_2<^{OBr}_{Br_3}$ oder [Ringformel: Br_2 oben; H, H; Br, Br; O unten].

Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 132—134 ° unter Zersetzung (Abgabe von Bromdämpfen). In Wasser unlöslich. Geht beim Kochen mit Weingeist in Tribromphenol (siehe oben) über.

Jodphenole $C_6H_5OJ = C_6H_4<^{OH}_{J}$.

o-Jodphenol. Nadeln. Smp. 43 °. Sdp. 186—187 ° (160 mm).

m-Jodphenol. Nadeln (aus Ligroin). Smp. 40 °.

p-Jodphenol. Lange flache Nadeln (aus Wasser). Smp. 93—94 °, 92 °. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2,4,6-Trijodphenol (1) $C_6H_3J_3O = C_6H_2<^{OH}_{J_3}$. Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Smp. 156 °, 158 °. Geruch unangenehm.

Annidalin. Wahrscheinlich ein Gemisch aus 2,4,6-Trijodphenol (siehe oben) und Tetrajoddiphenylenchinon. Letzteres $C_6H_2J_2O — OJ_2H_2C_6$ ein rotbrauner bis violetter Körper, der sich bei ca. 200 ° zersetzt. Unlöslich in Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff.

Chlorkresole $C_7H_7OCl = C_6H_3\begin{smallmatrix}/OH\\—CH_3\\ \backslash Cl\end{smallmatrix}$.

6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol. Nadeln (aus Petroläther). Smp. 52—53 °, 66 °. Sdp. 235,9 ° (757,7 mm).

Das käufliche p-Chlor-m-Kresol zeigt folgende Reaktionen: Die wäßrige Lösung des in Wasser sehr schwer löslichen Präparats färbt sich mit Eisenchlorid kaum blau, die weingeistige Lösung zeigt

damit keine Färbung. Mit Bromwasser milchige Fällung, die dann in Ammoniak unter schwacher Grünfärbung löslich ist. Millons Reagens bewirkt in der Kälte stark kirschrote, später violette Färbung.

Europhen (Isobutyl-o-kresoljodid) $C_{22}H_{29}O_2J = \begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} C_4H_9 \\ CH_3 \\ OJ \end{cases} \\ | \\ C_6H_2 \begin{cases} O \\ CH_3 \\ C_4H_9 \end{cases} \end{array}$.

Gelbliches amorphes, schwach aromatisch riechendes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und Chloroform. Gibt mit Wasser gekocht Jod ab.

Die weingeistige Lösung gibt mit Chromsäurelösung braungelbe, mit Quecksilberchloridlösung gelbe, mit Brom- oder Chlorwasser hellbraun-gelbliche Fällung (Schuster)[1].

Aristol (Dithymoldijodid) $C_{20}H_{24}O_2J_2 = \begin{array}{l} C_6H_2(OJ)CH_3 \,.\, C_3H_7 \\ | \\ C_6H_2(OJ)CH_3 \,.\, C_3H_7 \end{array}$.

Rötliches Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Oelen. Gegen Eisenchlorid negativ. Die weingeistige Lösung gibt mit Chlorwasser rotviolette Färbung. Konzentrierte Salpetersäure macht Jod frei.

Halogenderivate heterocyclischer Basen.

Jodol (Tetrajodpyrrol) C_4J_4NH Antiseptikum. Wenn unzersetzt hellgelbes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Jod.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün, die Färbung nimmt zunächst beim Erhitzen zu, bis sie schließlich unter Auftreten von Joddämpfen zerstört wird. Erhitzt man mit Zinkstaub, so entweichen Dämpfe von Pyrrol (siehe S. 575).

Erwärmt man Jodol mit Natronlauge und Chloroform, so färbt sich die Flüssigkeit violettrot (überschüssiges Chloroform violett).

Vioform (Jodchloroxychinolin) $C_9H_5ONJCl =$

```
        Cl  H
        C   C
    HC/ \C/ \CH
    JC|  |   |CH
      \ /C\ /
        C   N
        OH
```

. Antisepti-

[1]) Schuster, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins **50** (1912) 293.

kum. In reinem Zustand (aus Eisessig) gelbbraune Nadeln, Smp. 177—178°, sonst graugelbes Pulver. Weingeistige Lösung mit Eisenchlorid Grünfärbung. Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure macht Jod frei.

Halogenderivat einer Phenolsulfosäure.

Sozojodolsäure (Dijod-p-phenolsulfosäure)

$$C_6H_4O_4J_2S + 3H_2O = C_6H_2J_2<^{OH}_{SO_3H} + 3H_2O.$$

Antiseptikum.

Farblose prismatische Kristalle. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid violett. Konzentrierte Schwefelsäure macht beim Erwärmen Jod frei. Erhitzt man mit Salpetersäure, so wird gleichfalls Jod frei; außerdem entsteht Pikrinsäure.

Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser und darauffolgendem Zusatz von Ammoniak schmutziggrünen Niederschlag.

Dreizehnter Abschnitt.

I. Nitroderivate.

Nitroderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Die Nitroderivate der aliphatischen Kohlenwasserstoffe interessieren hier nur insoweit, als sie aus Alkoholen dargestellt zu deren Identifizierung dienen können (vgl. S. 53 ff.). Ihre wichtigste allgemeine Reaktion ist die, durch Reduktionsmittel, z. B. Zink oder Zinn und Salzsäure, in Amine überzugehen:

$$\underset{\text{Nitrokörper}}{X.NO_2} + 6H = \underset{\text{Amin.}}{X.NH_2} + 2H_2O$$

(Ueber den Nachweis der Amine siehe S. 514.)

Einzelne aliphatische Nitroverbindungen, z. B. Tetranitromethan, geben mit ungesättigten Körpern (auch aromatischen Kohlenwasserstoffen) gefärbte Additionsprodukte [A. Werner[1]), Ostromisslensky][2]).

Primäre, sekundäre und tertiäre Nitrokohlenwasserstoffe[3]) unterscheiden sich in manchen Reaktionen:

1. Primäre und sekundäre Nitrokörper verbinden sich mit Alkalien, tertiäre nicht.

2. Primäre und sekundäre Nitrokörper reagieren mit salpetriger Säure, tertiäre nicht (vgl. hierzu S. 53 u. 54), V. Meyer und Locher[4]).

a) Säuert man die mit Alkalinitrit versetzten alkalischen Lösungen der primären Nitrokörper an, so erhält man Nitrolsäuren $R.C.NOH.NO_2$, die mit roter Farbe in Alkali löslich sind.

b) Sekundäre Nitrokörper geben beim Ansäuern der mit Alkalinitrit versetzten Lösung unter vorübergehender Blaufärbung Pseudonitrole $R_2.C.NO.NO_2$, deren Schmelze oder weingeistige Lösung blau ist.

---

[1]) A. Werner, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 4324.

[2]) Ostromisslensky, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 43 (1910) 197.

[3]) Primäre Nitroverbindungen besitzen die Gruppe $.CH_2NO_2$, sekundäre $.CHNO_2$, tertiäre $.CNO_2$.

[4]) V. Meyer u. Locher siehe S. 53, Anm. 2.

3. Primäre und sekundäre (nicht tertiäre) Nitroverbindungen geben folgende Reaktion von Konowalow[1]): Man schüttelt die Substanz einige Minuten mit wenig Kalilauge (in geringem Ueberschuß) oder einmal mit Natriumalkoholat, zieht mit wenig Wasser aus, gibt zur Lösung etwas Aether (oder Benzol) und dann tropfenweise Eisenchlorid, bis der Aether sich färbt. Nitroäthan gibt dann rote, Nitroisopropan zuerst rote, mit mehr Eisenchlorid grüne und blaue Färbung.

Nitroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Die Mononitroderivate sind meist unzersetzt destillierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig, die höher nitrierten Derivate nicht. Analytisch wichtig ist auch hier die Reduzierbarkeit dieser Substanzen. Von den zahlreichen durch Reduktion darstellbaren Verbindungen (Nitroso-Azoxy-Azo-Hydrazo-Hydroxylamino- und Aminoderivate) werden gewöhnlich die Aminoderivate zur Identifizierung herangezogen, da sie leicht darstellbar und wohl zu charakterisieren sind. Ueber die Isolierung der aromatischen Amine vgl. Nitrobenzol und S. 32.

Die Fähigkeit, Additionsverbindungen mit aromatischen und ungesättigten Körpern zu geben, kommt auch aromatischen Nitroderivaten, besonders den Trinitroverbindungen zu.

Eine Anzahl von Nitroverbindungen (besonders Dinitrokörper) gibt bei Gegenwart von Alkali Farbenreaktionen mit Aldehyden und Ketonen.

Nitrobenzol (Mirbanöl, Mirbanessenz) $C_6H_5NO_2$. Gelbliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu Nadeln erstarrt und dann bei $+ 3{,}6^0$ ($5{,}71$—$5{,}72^0$) schmilzt. Sdp. $210{,}8^0$. Spez. Gew. $1{,}2093 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$; $1{,}2229 \left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether u. dgl. Geruch ähnlich dem des Bittermandelöls.

Die einzig sichere Reaktion des Nitrobenzols ist die Reduktion zu Anilin $C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NH_2$ und dessen Nachweis.

Man versetzt die verdünnt-weingeistige Lösung mit Zinn und Salzsäure, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist, macht dann alkalisch und äthert aus, oder man destilliert (bei etwas größeren Mengen) die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Wasserdampf und

---

[1]) Konowalow, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **28** (1895) 1850.

weist das Anilin direkt im Destillat oder nach dem Ausäthern nach. Nachweis des Anilins siehe S. 540.

Erhitzt man 2 Tropfen Phenol, 3 Tropfen Wasser und ein erbsengroßes Stückchen Aetzkali zum Sieden, so tritt auf Zusatz von Nitrobenzol tiefe braunrote Färbung und karmoisinroter Rand auf[1]) (Morpurgo)[2]).

Nachweis von Nitrobenzol in Bittermandelöl oder Benzaldehyd.

Man oxydiert bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat: der Geruch des Nitrobenzols bleibt, während der des Benzaldehyds verschwindet.

Dinitrobenzole $C_6H_4N_2O_4 = C_6H_4(NO_2)_2$.

o-(1, 2-)Dinitrobenzol. Farblose Nadeln. Smp. 116,5°. Auch in heißem Wasser wenig löslich. Löslich in etwa 50 Teilen Weingeist und 15 Teilen Benzol.

m-(1,3-)Dinitrobenzol. Rhombische Tafeln. Smp. 90° (91°). Sdp. 297° (korr.). Löslich in ca. 15 Teilen Weingeist und 2,5 Teilen Benzol. Mit Aceton und Kalilauge tritt eine rotviolette, nach und nach permanganatähnlich werdende Färbung ein, die auf Zusatz von Essigsäure in Dunkelrot, mit Salzsäure in Gelb umschlägt (Janowsky)[3]).

p-(1,4-)Dinitrobenzol. Farblose Nadeln. Smp. 171—172°. Leicht sublimierbar. Löslich in 250 Teilen Weingeist und 40 Teilen Benzol. Gibt mit Naphthalin ein in Weingeist schwer lösliches Additionsprodukt (Unterschied und Trennung von m-Dinitrobenzol). Mit Aceton und Kalilauge keine Farbenreaktion.

Trinitrobenzole $C_6H_3N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_3$.

1, 2, 4-Trinitrobenzol. Hellgelbe Kristalle. Smp. 57,5°. Löslich in ca. 20 Teilen Weingeist, leichter in Benzol.

1, 3, 5-Trinitrobenzol. Farblose Blättchen oder hellgelbe Prismen (aus Salpetersäure). Smp. 121—122°. In kleinen Mengen sublimierbar. Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in ca. 15 Teilen Benzol. Gibt mit Anilin eine in kaltem Weingeist unlösliche Verbindung. Mit Aceton und Kalilauge blutrote Färbung; die

---

[1]) Vielleicht Reaktion des Dinitrothiophens, das durch Nitrierung des als Verunreinigung im Benzol vorhandenen Thiophens entsteht.

[2]) Morpurgo, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **32** (1893) 235.

[3]) Janowsky, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **24** (1891) 971.

alkalische Lösung färbt sich indes nach V. Meyer schon allein intensiv rosarot.

Nitrotoluole $C_7H_7NO_2 = C_6H_4<^{NO_2}_{CH_3}$.

o-Nitrotoluol Stabile Form. Sdp. 222,3°. E. − 3,85°.
Labile Form E. − 9,55°.
m-Nitrotoluol. Smp. 16°; Sdp. 230—231°.
p-Nitrotoluol. Rhombische Kristalle. Smp. 54°; Sdp. 238°.

Dinitrotoluole $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NO_2)$.

2,4-Dinitrotoluol. Monokline Nadeln. Smp. 70,5°.
2,5-Dinitrotoluol. Nadeln (aus Weingeist). Smp. 52° (48°).

Trinitro-Butyltoluol (Tonquinol, künstlicher Moschus).

$C_{11}H_{13}N_3O_6 = C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_3$. Gelbliche nach Moschus riechende Nadeln. Smp. 96—97°.

*α-**Nitronaphthalin*** (Entscheinungspulver) $C_{10}H_7 . NO_2$. Gelbe Nadeln. Smp. 61°. Sdp. 304°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Reduziert man mit Zinn und Salzsäure und setzt dann Kaliumbichromat hinzu, so entsteht eine grüne Färbung und beim Erwärmen scheiden sich grüne Flocken ab.

Nachweis des Nitronaphthalins in entscheinten Oelen nach F. Schulz[1]).

10 g Oel werden mit 0,5 g amerikanischem Harz im Reagenzglas auf 290—300° erhitzt, dann auf 80° C. erkalten gelassen und mit 4 g 10%iger Schwefelsäure tüchtig durchgeschüttelt. Man läßt im kochenden Wasserbad absetzen, zieht die wäßrige Lösung ab und setzt zu dieser einige Kubikzentimeter kalt gesättigte Lösung von Kaliumbichromat. Durch das erhitzte Harz tritt Reduktion zu Naphthylamin ein, das dann mit der Bichromatlösung einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphthylamin ergibt. Dieser wird mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen und in Weingeist oder nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Die weingeistige Lösung ist rosa, die Benzollösung kirschrot, in großer Verdünnung rosarot.

---

1) F. Schulz, Chem.-Ztg. 33 (1909) 1093.

Nitrophenole.

Die Nitrophenole haben stark sauren Charakter und zersetzen Alkalicarbonate. Sie sind mehr oder minder farbig, besonders in alkalischer Lösung, viele von ihnen, z. B. Pikrinsäure, lassen sich auf Wolle ausfärben.

Mit Basen, besonders Alkaloiden geben sie häufig schwerlösliche Verbindungen, ebenso mit Kohlenwasserstoffen.

Die typischen Phenolreaktionen (siehe S. 235) geben sie zumeist nicht, da diese durch die Anwesenheit der Nitrogruppe meist ungünstig beeinflußt oder völlig verhindert werden. Doch gibt p-Nitrophenol noch die Eisenchloridreaktion und schwach Millons Reaktion; letztere tritt stark mit o-Nitrophenol ein; mit den anderen gebräuchlichen Nitrophenolen treten diese Reaktionen nicht ein; ebenso sind durchwegs negativ die Reaktion von Guareschi-Lustgarten, die Vanillinsalzsäure- und die Diazoreaktion.

Durch Reduktion können die Nitrophenole in Aminophenole übergeführt werden.

Mononitrophenole $C_6H_5NO_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2}$.

o-(1,2-)Nitrophenol. Aromatisch riechende gelbe Nadeln oder Prismen. Smp. 44,2°. Sdp. 214°. Wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, leicht in Weingeist und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Bildet mit Zinkstaub und Wasser erhitzt o-Aminophenol.

Eisenchlorid färbt schwach gelb mit kaum violettem Schimmer. Beim Erhitzen mit Millons Reagens tritt rötliche Färbung ein. Bromwasser gibt Fällung, Bleiessig orangen Niederschlag. Mit Natronlauge und Schwefelammonium blutrote Färbung.

m-(1,3-)Nitrophenol. Gelbe Kristalle. Smp. 93° (96°). Sdp. 194° (70 mm). Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether, heißem Chloroform, unlöslich in Ligroin. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt und auch mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig. Gibt Niederschläge mit vielen Alkaloiden (Unterschied von o-Nitrophenol) (Rosenthaler u. Görner)[1].

p-(1,4-)Nitrophenol. Farblose Nadeln oder monokline Säulen. Smp. 114°. Siedet fast unzersetzt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist löslich.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. 49 (1910) 340.

Die farblose Lösung schlägt auf Zusatz von Alkalien in Gelb um. Das Natriumsalz kann aus Lösung durch Zusatz starker Natronlauge ausgefällt werden. Reduktion mit Zinkstaub und Wasser liefert p-Aminophenol. Mit $FeCl_3$ violett; Erwärmen mit Millons Reagens liefert schwachrote Färbung. Mit Bromwasser tritt Fällung ein, mit Bleiessig gelber Niederschlag, mit Natronlauge und Schwefelammonium braunrote Färbung.

Gibt Niederschläge mit vielen Alkaloiden (Unterschied von o-Nitrophenol) (Rosenthaler u. Görner)[1]).

2, 4, 6-Trinitrophenol (Pikrinsäure, Acidum picrinicum) $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Hellgelbe, sehr bitter schmeckende Blättchen (aus Wasser), citronengelbe rhombische Säulen (aus Aether). Smp. 122,5°. Langsam erhitzt zum größten Teil unzersetzt sublimierbar, bei raschem Erhitzen verpuffend; kann durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Löslich in 86 Teilen Wasser (15°) mit saurer Reaktion, leichter in siedendem, leicht in Weingeist, Aether, in ca. 10 Teilen Benzol und auch in Ligroin. Die Lösungen in den beiden letzten Lösungsmitteln sind fast farblos, die in den anderen mehr oder minder gelb, am stärksten gelb die in Wasser. Aus der wäßrigen Lösung kann Pikrinsäure durch Salzsäure farblos gefällt werden.

Kann aus der wäßrigen Lösung mit Aether u. dgl. ausgeschüttelt werden. Läßt sich aus wäßriger Lösung auf Wolle, aber nicht auf Baumwolle ausfärben. Pikrinsäure gibt Niederschläge mit Eiweiß, mit vielen basischen Körpern, besonders Alkaloiden (Chinin, Strychnin und anderem) und (in weingeistiger Lösung) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Wird aus wäßriger Lösung durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleiacetat, auch nicht durch Bariumnitrat oder Barytwasser.

Die ammoniakalische Lösung der Pikrinsäure gibt mit Bleiacetat orangegelben, mit Kupfersulfat dunkelgrünen schillernden kristallinischen Niederschlag.

Nitron fällt noch in großer Verdünnung. Empfindlichkeit 1:250000 (M. Busch und G. Blume)[2]).

Mit Natronlauge erhitzt, zersetzt sich Pikrinsäure; es entsteht eine braunrote Lösung.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, l. c.

[2]) M. Busch u. G. Blume, Zeitschr. f. angew. Chem. **21** (1908) 354.

Bromwasser gibt allmählich zunächst schwachen, dann stärker werdenden Niederschlag von Monobromdinitrophenol.

Beim Erhitzen von Pikrinsäure mit Chlorkalklösung entweicht Chlorpikrin = Trichlornitromethan CCl_3NO_2 (farblose Flüssigkeit Sdp. 112°), kenntlich am stechenden Geruch.

Salze: Die Pikrate explodieren durch Schlag. Schwerlöslich sind unter anderem:

Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OK$. Gelbe rhombische Nadeln. Löslich in 228 Teilen Wasser von 15°.

Bariumpikrat $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba + 5H_2O$. Löslich in 120 Teilen Wasser von 15°.

Bleipikrat $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + H_2O$. Löslich in 113 Teilen Wasser von 15°.

Silberpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OAg + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 113 Teilen Wasser von 15°.

Farbenreaktionen: 1. Isopurpursäurereaktion. Erwärmt man Pikrinsäure mit Cyankalium unter Zusatz von Alkali, so tritt blutrote Färbung auf. (Empfindlichkeit 1/10 mg in 5 ccm.) Die Reaktion ist nach Rymsza[1]) empfindlicher (1/20 mg), wenn man die Lösung verdampft und den Rückstand mit Ammoniak und Cyankalium versetzt. Die hierbei entstehende Isopurpursäure[2]) hat die Zusammensetzung $C_8H_4KN_5O_6$. Vgl. dazu S. 494 Anm. 2.

Streut man Cyankalium in Lösungen von Pikrinsäure, dann färben sich die Stückchen zunächst grün und lösen sich dann, während die Lösung sich intensiv braunrot färbt.

2. Pikraminsäurereaktion. Erwärmt man mit Natronlauge und Schwefelammonium (auch andere Reduktionsmittel wie Traubenzucker geben die Reaktion), so tritt eine blutrote Färbung auf, bedingt durch Bildung eines Salzes der Pikraminsäure[3]) (Dinitroaminophenol) $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH$.

3. Reduziert man Pikrinsäure mit Zinn- und Salzsäure zu Triaminophenol $C_6H_2(NH_2)_3OH$), so tritt auf Zusatz von Eisenchlorid eine Blaufärbung ein (Bildung von Diiminoaminophenol $C_6H_2(NH)_2 . NH_2OH$).

---

[1]) Rymsza, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 813.

[2]) Das Ammoniumsalz der Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure

$NH_4C_8H_4N_5O_6$ = Grénat soluble.

Braunrote Kristalle mit grünem Glanz. Färbt Wasser, in dem es wenig löslich ist, purpurfarben. Auf Wolle und Seide aus saurem Bade rotbraun.

[3]) Auch im Organismus kann Pikrinsäure zu Pikraminsäure reduziert werden, die dann im Harne auftritt.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,56; 1,75; 1,95 (Bolland)[1]. 2. Das Ammoniumsalz bildet schiefwinklige, aus dünnen hellgelben Stäben zusammengesetzte Kristallskelette (Behrens)[2].

Unterscheidung von Dinitrokresol siehe S. 485.

Nachweis von Pikrinsäure neben anderen Verbindungen.

Kommen keine anderen Nitrokörper in Betracht, so ist Pikrinsäure durch ihre auch in großer Verdünnung noch gelbe Farbe, ihren bitteren Geschmack und ihre Farbstoffnatur leicht nachzuweisen. Letztere kann man zur Isolierung benutzen, da Pikrinsäure aus saurer, wäßriger Lösung sich auf Seide und Wolle auffärbt. Aus den gefärbten Fäden kann man, nachdem man sie genügend mit Wasser gewaschen hat, durch Behandlung mit Ammoniak die Pikrinsäure wieder ausziehen und den Rückstand dieser Lösung zu den Reaktionen verwenden.

Sonst kann man Pikrinsäure auch so isolieren, daß man sie aus stark angesäuerter wäßriger Lösung mit Aether oder Amylalkohol ausschüttelt.

Kommen noch andere Nitroverbindungen in Betracht, die sich zum Teil recht ähnlich verhalten, so wird man es versuchen, die Pikrinsäure möglichst in Substanz zu isolieren (sie kristallisiert aus wäßriger Lösung leicht) und damit möglichst viele Eigenschaften festzustellen, da die anderen Nitroderivate in einzelnen Reaktionen doch Abweichungen zeigen.

Nachweis in Bier. Man dampft zu dicker Sirupskonsistenz ein und gießt den Rückstand in 4—5 Volumina 90—94%igen, mit Schwefelsäure angesäuerten Weingeist. Nach 24stündigem Verweilen bei niederer Temperatur wird filtriert, der Weingeist abdestilliert und aus der wäßrigen Lösung die Pikrinsäure, wie oben angegeben, isoliert (Dragendorff)[3].

Nachweis in Eierteigwaren. Man kocht mit 50%igem Weingeist aus und benutzt das Filtrat nach Vertreibung des Weingeists zur Isolierung der Pikrinsäure. Vgl. auch S. 485.

Nachweis in Organen. Die nötigenfalls zerkleinerten Körperteile werden mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht und aus dem Filtrat der Weingeist verdunstet; der Rückstand wird mit kochendem

---

[1] Bolland, nach Emich, Lehrb. d. Mikrochemie S. 163.

[2] Behrens, Mikrochem. Analyse, Org. T. I, S. 38.

[3] G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften (3. Aufl. 1888), S. 343.

Wasser aufgenommen und daraus die Pikrinsäure wie oben isoliert (Dragendorff)[1].

Dinitrokresole $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_2\langle^{(NO_2)_2}_{OH}_{CH_3}$.

Dinitro-o-Kresol $CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:5$). Gelbe Prismen (aus Weingeist). Smp. 85,8° (86—87°). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leichter in Weingeist (1:13), leicht in Aether und Aceton. Mit Wasserdampf langsam zu verflüchtigen.

Dinitro-p-Kresol ($CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). Smp. 83,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Benzol.

Ein Gemisch der Kalium- (oder Ammonium-)verbindungen der beiden Dinitrokresole ist das Viktoriagelb (Goldgelb, Viktoriaorange), auch Antinonnin (wenn gegen die Nonnenraupe verwendet). Beide Verbindungen schmecken nicht bitter (Unterschied von Pikrinsäure) und fallen aus ihrer alkalischen orangeroten Lösung durch Ansäuern unter Farbloswerden der Lösung aus.

Nachweis in Eierteigwaren siehe S. 485.

2,4,6-Trinitro-m-Kresol $C_7H_5N_3O_7 = C_6H(NO_2)_3 . OH . CH_3$ (Ammonsalz = Ekrasit). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Smp. 105—106°. Löslich in 450 Teilen Wasser von 20° und 120 Teilen siedendem Wasser; leicht löslich in Weingeist und Aether.

Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser eine allmählich eintretende Trübung, gelblichen Niederschlag mit Bleiessig und dichten hellgrünen mit ammoniakalischem Kupfersulfat. Mit Natronlauge und Schwefelammonium erwärmt, rotgelbe Färbung.

Dinitronaphthole.

2, 4-Dinitro-α-Naphthol (Natrium- oder Calciumsalz = Martiusgelb) $C_{10}H_6N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Citronengelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 138°. Unlöslich in kaltem und kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Weingeist, Aether, Benzol. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Geschmack nicht bitter (Unterschied von Pikrinsäure). Färbt aus saurem Bade Wolle und Seide goldgelb.

Natriumsalz $C_{10}H_5N_2O_5 . Na + H_2O$. Kleine gelbrote, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Calciumsalz $(C_{10}H_5N_2O_5)_2Ca + 6 H_2O$. Lange, orangegelbe, ziemlich schwer in Wasser lösliche Nadeln.

---

[1]) G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften (3. Aufl. 1888), S. 546.

Martiusgelblösung gibt mit Salzsäure einen Niederschlag; dessen Lösung in schwach ammoniakalischem Wasser gibt mit konzentrierter Cyankaliumlösung tiefbraune Färbung und nach einiger Zeit ebensolchen Niederschlag. Löst man letzteren nach dem Auswaschen in konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine rote in Violett übergehende Lösung.

Nachweis in Eierteigwaren siehe S. 485.

2,4-Dinitro-α-Naphthol-Sulfosäure (7) (Kaliumsalz = Naphtholgelb S oder Säuregelb S) $C_{10}H_6O_8N_2S = C_{10}H_4(NO_2)_2 . OH . SO_3H$. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die Lösung bildet mit der des Berberins eine Gallerte. Gibt mit Emetin und Hydrastin Niederschläge (Unterschiede von Dinitro-α-naphthol) (Rosenthaler und Görner)[1]).

Kaliumsalz $C_{10}H_4O_8N_2SK_2$. Gelbe, beim Erhitzen tiefrot werdende Kristallkrusten, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Geschmack nicht bitter. Färbt aus saurem Bad wie Martiusgelb.

Die wäßrige Lösung gibt Niederschläge mit Salzsäure, weiter mit Bleiacetat (Unterschiede von Martiusgelb, letzteres außerdem von vielen anderen Nitrophenolen) und ammoniakalischer Kupfersulfatlösung.

Nachweis in Eierteigwaren siehe S. 485.

Nitroderivate des Resorzins.

2,4-Dinitroresorzin (Echtgrün, Solidgrün, Chlorine) $C_6H_4N_2O_6 + 2H_2O = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 2H_2O$ (wahrscheinlich Dichinoyldioxim $C_6H_4O_2(NOH)_2$). Gelbgraue oder gelbbraune Blättchen, die bei 142° verpuffen. Starke zweibasische Säure. Schwer in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Benzol löslich. Bildet mit Eisenoxyd tief dunkelgrün gefärbten Lack.

2,4,6-Trinitroresorzin (Styphninsäure)

$$C_6H_3N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OH)_2.$$

Gelbe hexagonale Kristalle. Smp. 175,5°. Starke zweibasische Säure, deren Salze beim Erhitzen verpuffen. Löslich in 156 Teilen Wasser von 14°; wird aus dieser Lösung durch starke Säuren gefällt; leicht löslich in Weingeist und Aether.

Die wäßrige Lösung gibt Trübung mit Bromwasser, Niederschlag mit Bleiessig, dagegen nicht sofort mit ammoniakalischem Kupfersulfat (Unterschied von Pikrinsäure). Mit Natronlauge und Schwefelammonium erwärmt, gelbrot.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 340.

Einige Reaktionen der wichtigsten Nitrophenole.

	Bleiessig	Ammoniakalisches Kupfersulfat	Bromwasser	Natronlauge + Schwefelammonium	Zink und Salzsäure innerhalb 24 Stunden
o-Nitrophenol	Oranger Niederschlag	—	Fällung	Blutrot	—
p-Nitrophenol	Gelber Niederschlag	—	Fällung	Braunrot	—
Dinitro-o-kresol	—	—	—	(Gelb, schwach bräunlich)	Ueber bläulich in rot, zuletzt braunrot
Dinitro-α-naphthol	—	—	—	(Gelb)	Ueber orange gelbrot, dann braunrot
Naphtholgelb	Niederschlag	Niederschlag	—	(Gelb)	Gelbrot
Pikrinsäure	Niederschlag	Niederschlag	Allmähliche Trübung	Blutrot	Ueber gelbgrün in grün (Niederschlag ebenso)
Trinitro-m-Kresol	Niederschlag	Dicht hellgrüner Niederschlag	Allmähliche Trübung	Rotgelb	Grünlich, dann grün
Trinitroresorzin	Niederschlag	Sofort kein Niederschlag	Trübung	Gelbrot	Braun, dann rotbraun

Nachweis einiger Nitroderivate in Eierteigwaren (vgl. auch S. 850).

1. Verfahren von F. Schaffer[1]). „10—20 g der Teigwaren werden klein zerbröckelt und in einem Kölbchen mit etwa 40 ccm verdünntem Alkohol (von 50—60 Volumprozenten) unter öfterem Umschütteln erwärmt. War die Ware künstlich gefärbt, so wird der verdünnte Weingeist mehr oder weniger deutlich gelb. Werden einige Tropfen reiner Salzsäure zugesetzt, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, wenn Martiusgelb vorhanden ist. Ist dagegen Safranfarbstoff vorhanden, so bleibt die angesäuerte Lösung gelb. Entfärbt würde ebenfalls eine Lösung von Dinitrokresol und anderen verwandten Farbstoffen. Metanilgelb (siehe dieses) würde rot gefärbt.“ Zur weiteren Identifizierung des Farbstoffes extrahiert man 200 g Eierteigwaren auf beschriebene Weise und engt das Filtrat

[1]) F. Schaffer, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 33 (1895) 251.

stark ein. Bei genügender Konzentration erzeugt Salzsäure einen annähernd weißen flockigen Niederschlag von Dinitro-α-naphthol, welcher in Aether mit schwach gelblicher Farbe gelöst wird. Wolle wird durch Martiusgelb in saurem Bade goldgelb gefärbt. Liegt Naphtholgelb S vor, so entsteht mit Salzsäure kein Niederschlag, wohl aber mit Natronlauge auch in verdünnter Lösung.

2. Verfahren von H. Fleck[1]). Man zieht mit Weingeist aus, dampft das Filtrat ein und prüft zunächst den Geschmack des Rückstandes. Bitterer Geschmack weist auf Pikrinsäure hin. Man erwärmt den Rückstand einige Minuten mit 10%iger Salzsäure und gibt nach dem Erkalten ein Körnchen Zink hinzu. Durch die Salzsäure wird Pikrinsäure sofort, Viktoriagelb später entfärbt. Der Zusatz des Zinks verursacht bei Gegenwart von Pikrinsäure nach ½—2 Stunden eine blaue[2]), mit Dinitrokresol eine hellblutrote Färbung.

Nitroderivate von Aminen.

p-Nitranilin $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4{<}^{NO_2(1)}_{NH_2(4)}$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin. Smp. 147°. Löslich in 1250 Teilen Wasser von 18,5° und 45 Teilen siedendem, leichter in Weingeist und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied von o- und m-Nitranilin). Sehr schwache Base. Gibt mit Hypochlorit einen Niederschlag von p-Dinitroazobenzol.

Tetranitroanilin $C_6H_3N_5O_8 =$ [Benzolring mit NO_2 (oben), NO_2, NO_2 (rechts), O_2N (links), NH_2 (unten)]. Gelbe Kristalle. Smp. 216 bis 217° (unter teilweiser Zersetzung). Verpufft bei 222°. Nicht in Wasser löslich, schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform, besser in Eisessig und Nitrobenzol, 6 Teilen siedendem Aceton, 24 Teilen siedendem Xylol.

Tetranitromethylanilin (Tetril) $C_7H_5N_5O_8 =$ [Ring: C oben mit $H_3CN.NO_2$; $_2ONC$, CNO_2; HC, CH; C unten mit NO_2]. Blaßgelbe Kristalle. Smp. 129—130°. Verpufft bei 186°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Weingeist. Kochen mit Kalilauge zerlegt in Methylamin und Pikrinsäure.

---

[1]) H. Fleck, Rep. anal. Chem. 6 (1886) 649.

[2]) Gewöhnlich wird gelbgrüne und weiter grüne Färbung eintreten.

Hexanitrodiphenylamin (p-Dipikrylamin)

$C_{12}H_5N_7O_{12} = NH.[C_6H_2(NO_2)_3]_2$.

Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Zersetzungspunkt 238°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Stark sauer.

Ammoniumsalz (Aurantia) $C_{12}H_4(NO_2)_6.NH.NH_3$. Wasserlösliche Kristalle, deren wäßrige Lösung mit Bleiessig (nicht mit Bleiacetat) einen Niederschlag gibt. Mit Schwefelammonium sofort rot. Schwefelsäure + Salpetersäure: Keine Färbung. Fällt die meisten Alkaloide (Rosenthaler u. Görner)[1].

II. Nitroso- und Isonitrosoverbindungen.

Näheres über diese Substanzen siehe in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen und in den Lehrbüchern der organischen Chemie.

I. ***Nitrosoverbindungen*** X.NO.

In festem Zustand farblos oder gelblich, seltener blau, letzteres in Lösung oder geschmolzen. Unzersetzt mit stechendem Geruch flüchtig.

Reaktionen: a) Sie geben mit wenigen Ausnahmen die Liebermannsche Reaktion[2], d. h. Färbungen (meist grün und zuletzt blau), wenn man sie mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt (vgl. S. 238).

Gießt man dann in Wasser und übersättigt mit Alkali, so tritt Blaufärbung ein.

b) Versetzt man die weingeistige Lösung eines aromatischen Nitrosokörpers mit α- oder β-Naphthol, einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid, und dann tropfenweise mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, so wird die erst grüne Flüssigkeit braun und rot und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Azofarbstoff ab. Es erfolgt zunächst durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrosoverbindung die Bildung eines sog. Isodiazohydrats

$$X.NO + NH_2OH = H_2O + X.N:NOH$$

und dieses kuppelt mit dem Naphthol zum Azofarbstoff (E. Bamberger)[3].

c) Mit Phenylhydrazin geben sie Entwicklung von Stickstoff.

II. ***Isonitrosoverbindungen*** X:NOH.

Die Isonitrosoverbindungen können auch als Oxime von Aldehyden (vgl. S. 110), Ketonen (vgl. S. 151) u. dgl. betrachtet werden.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 340.

[2]) Liebermann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 1529.

[3]) Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **28** (1895) 1218.

Reaktionen: a) Sie geben, soweit sie Benzolderivate sind (die aliphatischen nicht), meist ebenfalls die Liebermannsche Reaktion.

b) Reduktionsmittel (Zinkstaub und Eisessig) führen zu primären Aminen.

c) Mit Phenylhydrazin geben sie in der Regel Hydrazone.

a) Aliphatische Verbindungen.

Oxime.

Formaldoxim $CH_3NO = CH_2:NOH$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp. 84°. Das Hydrochlorid Prismen vom Smp. 136°.

Gibt mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung (noch 1:1000000) bei Gegenwart von Alkali eine Violettfärbung.

Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim) $C_4H_8N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3.C:NOH \\ | \\ CH_3.C:NOH \end{matrix}$.

Glänzende, spießige Kristalle. Smp. 234° (245—246°).

Versetzt man einen Tropfen einer verdünnten Ferrosulfatlösung mit ein wenig Weinsäure und 1 ccm weingeistiger Lösung von Dimethylglyoxim, so erfolgt nach Uebersättigung mit Ammoniak intensive Rotfärbung (P. Slawik)[1].

Erhitzt man eine Nickellösung nach Zusatz von Ammoniak mit gepulvertem Dimethylglyoxim, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ (Tschugajeff, Brunck)[2].

Mit Palladiumsalzen gibt Dimethylglyoxim (in Weingeist oder verdünnter Salzsäure gelöst) einen voluminösen, orangegelben Niederschlag, der im Gegensatz zur Nickelverbindung in Ammoniak leicht löslich ist[3]; auch Gold wird durch Dimethylglyoxim in salzsaurer Lösung in der Wärme quantitativ gefällt[4].

b) Aromatische Verbindungen.

p-Nitrosophenol (Chinonoxim) $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO).OH = (OC_6H_4.NOH)$. Schwach bräunlichgrüne rhombische Blätter oder gelblichweiße Nadeln. Verpufft bei 121° (126°). In Wasser (in heißem

---

[1]) P. Slavik, Chemikerzeitung 36 (1912) 54.

[2]) Tschugajeff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 38 (1905) 2520. Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 834; vgl. auch Großmann, Die chem. Analyse Bd. XVI.

[3]) Wunder u. Thüringer, Zeitschr. f. anal. Chem. 52 (1913) 101.

[4]) Dieselben, ebenda S. 660.

besser als in kaltem) mit hellgrüner Farbe löslich, ebenso in Weingeist, wenig in Kohlenwasserstoffen. In Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich, daraus durch Säuren wieder amorph weißlich gefällt. Gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

α-Nitroso-β-Naphthol (β-Naphthochinonoxim) $C_{10}H_7NO_2 = OC_{10}H_6.(NOH)$. Dünne Blättchen oder orangebraune Prismen. Smp. 109,5°. Fast unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Weingeist u. dgl., wenig in Ligroin. Wenn rein, leicht mit Wasserdämpfen flüchtig (unreines verharzt).

Gibt, in 50%iger Essigsäure gelöst, Niederschläge mit den Salzen von Kobalt, Nickel[1]) und anderen Schwermetallen, von den Platinmetallen nur mit Palladiumsalzen (voluminös, rotbraun).

Die braunrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Phenol zuerst hellgrün, dann blau; verdünnt man dann mit Wasser, auf Zusatz von Natronlauge hellgrün.

Naphtholgrün. Eisenverbindung der α-Nitroso-β-Naphtholsulfosäure. Wasserlöslich. Fixiert sich auf Wolle.

p-Nitrosodimethylanilin

$$C_8H_{10}N_2O = C_6H_4.(NO).N.(CH_3)_2.$$

Grüne Blätter. Smp. 87,8°. In Wasser und Eisessig mit brauner, in Chloroform und Aether mit grüner Farbe löslich. Wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Gibt mit Natronlauge gekocht Dimethylamin und p-Nitrosophenol.

Trägt man 1 Mol. β-Nitrosodimethylanilin in eine auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. β-Naphthol in Essigsäure, so entsteht ein violetter Farbstoff (β-Naphtholviolett).

Versetzt man die braune Flüssigkeit, die man durch Zusatz von α-Naphthol zu p-Nitrosodimethylanilin + Alkali erhält, mit Essigsäure, so bilden sich aus dem entstehenden bräunlichen Niederschlag Rosetten aus gebogenen Blättchen (Behrens).

Nitrosophenylhydroxylamin $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_5N<^{NO}_{OH}$.

Nadeln (aus Ligroin). Smp. 58—59°. Schwer in Wasser, leicht in

[1]) Bei Gegenwart von Salzsäure wird von Kobalt und Nickel nur Kobalt gefällt, daher Trennung von Kobalt und Nickel (siehe Ilinski u. v. Knorre, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **18** (1885), 699).

Ueber Trennung des Kupfers und Eisens von anderen Metallen mit Hilfe von Nitroso-β-Naphthol siehe v. Knorre, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **20** (1887) 283. Vgl. ferner Chem.-Ztg. **19** (1895) 421.

Weingeist löslich. Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid braunrot.

Das Ammoniumsalz (Cupferron) $C_6H_5N<^{NO}_{ONH_4}$ (silberweiße Blättchen Smp. 163—164°) kann in salzsaurer Lösung zur Fällung von Eisen und Kupfer benutzt werden [1]. Die Eisenverbindung bildet rotbraune, in Aether lösliche, die Kupferverbindung weißgraue in Aether schwer (mit schwach gelber Farbe) lösliche Flocken.

---

[1] Baudisch, Chem.-Ztg. **33** (1909) 1298.

Vierzehnter Abschnitt.

Nitrile.

Aetherisch riechende, unzersetzt destillierende Flüssigkeiten oder feste Verbindungen der allgemeinen Formel X.C ⋮ N, die ebensowohl als Nitrile der Säuren, in die sie überführbar sind, aufgefaßt werden können, wie als Cyanide. Sie sind sehr reaktionsfähig. Analytisch bemerkenswert ist nur ihr Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Reduktionsmittel. Durch Säuren und Alkalien werden sie zu Säureamiden und weiter zu Säure und Ammoniak verseift.

$$\underset{\text{Nitril}}{X.CN} + H_2O = \underset{\text{Säureamid.}}{X.CO.NH_2}$$

$$X.CONH_2 + H_2O = \underset{\text{Säure.}}{XCOOH} + NH_3 \text{ event. } XCOO.NH_4$$

Durch Reduktionsmittel können sie zu Aminen mit gleichviel C-Atomen reduziert werden, z. B. C_2H_5CN zu $C_2H_5CH_2NH_2$.

Uebersicht über die wichtigsten Nitrile.

Name	Formel	Smp.	Sdp.	Spez. Gew.	Bemerkungen
Blausäure (Formonitril)	HCN	-10^0 bis -12^0	$25{,}2^0$	0,6969 (18^0)	—
Acetonitril (Methylcyanid)	CH_3CN	$-44{,}4^0$	$81{,}6^0$	0,7906 $\left(\frac{14{,}1^0}{4^0}\right)$	Brennt mit violetter Flamme. Mit Wasser mischbar; aus der Lösung auszusalzen
Propionitril (Aethylcyanid)	C_2H_5CN	—	97 bis 98^0	0,8010 (0^0)	—
Crotonsäurenitril (Allylcyanid)	$CH_3.CH:CHCN$	—	119^0	0,8491 (0^0)	Lauchähnlich riechende Flüssigkeit
Benzonitril (Phenylcyanid)	C_6H_5CN	$-12{,}9^0$	$191{,}3^0$	1,023 (0^0)	—
Benzylcyanid	$C_6H_5CH_2CN$	$-24{,}6^0$	$231{,}7^0$	1,0171 $\left(\frac{17{,}5^0}{4^0}\right)$	—

Blausäure (Cyanwasserstoff, Formonitril) HCN. Weit verbreitet im Pflanzenreich, meist glykosidisch gebunden auftretend.

Farblose Flüssigkeit, die bei — 15° erstarrt, bei — 10° bis — 12° schmilzt. Sdp. + 25,2°. Spez. Gew. 0,6969° (18°). Starkes Gift. Riecht eigenartig. Mischbar mit Wasser und Weingeist, leicht löslich in Aether und Essigäther. Sehr schwache Säure.

Schwer löslich sind die Cyanide des Zinks, Cadmiums, Kupfers, Silbers, lösen sich aber in überschüssigem Cyankali unter Bildung von Doppelcyaniden. Quecksilbercyanid ist wasserlöslich; die wässerige Lösung ist aber so wenig dissoziiert, daß mit Silbernitrat keine Fällung entsteht.

Reaktionen:

1. Berlinerblaureaktion. Die stark alkalisch gemachte Lösung wird mit ein wenig Ferrosulfatlösung erwärmt. Man setzt dann der jetzt Ferrocyanionen enthaltenden Flüssigkeit ein wenig Eisenchlorid hinzu, kühlt gut ab und säuert dann mit Salzsäure an; es entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau oder bei sehr geringen Mengen eine blaugrüne Flüssigkeit, aus der sich später (oft erst nach 24 Stunden) blaue Flocken abscheiden (Empfindlichkeit 1:50000).

$$\text{I} \quad 6\,KCN + Fe(OH)_2 = \underset{\text{Ferrocyankalium.}}{K_4Fe(CN)_6} + 2\,KOH$$

$$\text{II} \quad 3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,FeCl_3 = \underset{\text{Berlinerblau.}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12\,KCl$$

Ausführung der Reaktion nach Lockemann[1]): Ein Stück Filtrierpapier von etwa 1 dm² Größe faltet man zu einem etwa 2½ cm breiten Streifen, den man in der Mitte mit einigen Tropfen Natronlauge tränkt. Diese Stelle bringt man auf die Oeffnung des Reagenzglases, welches die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Substanz enthält, biegt die Streifenenden nach unten um und erwärmt, dann bringt man einige Tropfen Ferrosulfat auf die befeuchtete Stelle und nach einigen Minuten etwas Salzsäure.

Ausführung der Reaktion nach G. Druce Lander und A. E. Walden[2]): Für den Nachweis von Spuren von Blausäure (weniger als 0,00002 g in 1 ccm) gibt man zu der Lösung 2 Tropfen einer 10%igen Natronlauge und dampft sie in einem Reagenzglas über der Flamme fast vollständig ein, kühlt ab, setzt 1 Tropfen 2%ige Ferrisulfatlösung hinzu und läßt 10—15 Minuten in der Kälte stehen. Hierauf erwärmt

---

[1]) Lockemann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 2127.

[2]) G. Druce Lander u. Walden, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **23** (1912) 399.

man schwach mit 2—3 Tropfen starker Salzsäure und kühlt ab. Die unverdünnt blaugrüne Lösung zeigt bei sorgfältiger Verdünnung eine blaue Färbung.

Ausführung der Reaktion nach D. Vorländer[1]): Man kocht mit wenig Alkalilauge und einigen Tropfen Ferrosulfatlösung 1 bis 2 Minuten, filtriert von dem Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit 3—10 Tropfen frischer, kaltgesättigter Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol (nicht Eisenchlorid). Unter spontaner Oxydation tritt die Berlinerblaubildung ein.

2. Rhodanreaktion (Liebig). Die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung wird mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium bis zur Entfärbung (oder auch bis zur Trockene) im Wasserbad eingedampft. Der jetzt Rhodanid enthaltende Rückstand wird mit Salzsäure versetzt und dann mit Eisenchlorid. Es tritt die blutrote Farbe des Eisenrhodanids auf (Empfindlichkeit 1:4000000).

$$\text{I} \quad NaCN + (NH_4)_2S_2 = \underset{\text{Rhodannatrium.}}{NaCNS} + (NH_4)_2S$$

$$\text{II} \quad 3\,NaCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3\,NaCl.$$

Nach Lockemann kann die Reaktion mutatis mutandis in analoger Weise ausgeführt werden wie die Berlinerblaureaktion (siehe oben).

Eine schwache Rhodanreaktion darf nicht ohne weiteres als Beweis für ursprünglich vorhandene Blausäure angesprochen werden, da manche N-haltige organische Substanzen unter Umständen (Ueberhitzung an den Kolbenwandungen) Spuren von Blausäure liefern können.

3. Nitroprussidreaktion (Vortmann)[2]). Die zu prüfende Lösung versetzt man mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit, 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung und soviel verdünnter Schwefelsäure, daß die Färbung hellgelb wird. Man erhitzt bis zum beginnenden Kochen, versetzt mit einigen Tropfen Ammoniak und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 1—2 Tropfen stark verdünntem farblosem Schwefelammonium. War Blausäure vorhanden, so entsteht eine schön violette Färbung, die nach einigen Minuten in Blau, Grün und Gelb übergeht; bei geringen Mengen entsteht sofort eine bläulichgrüne Färbung (Empfindlichkeit: Ueber 1:300000)[3]).

---

[1]) D. Vorländer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 181.

[2]) Vortmann, Monatsh. f. Chem. 7, 416; Zeitschr. f. anal. Chem. **26** (1887) 643.

[3]) Bei Gegenwart von Weingeist verfährt man nach v. Giffen (nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 1327) folgendermaßen: In einem Teil des Destillats löst man einige Stückchen Natriumnitrit auf, gibt 2—3 Tropfen Eisenchlorür hinzu, schüttelt

4. Eine trübe Mischung von 2 ccm Ammoniak, 1 Tropfen 5%iger Jodkaliumlösung, 20 ccm Wasser und 1 Tropfen 2%iger Silbernitratlösung wird durch eine alkalische Blausäurelösung geklärt (Denigès)[1].

5. Man erwärmt die alkalisch (mit Kali- oder Natronlauge) gemachte Lösung der Blausäure nach Zusatz von 1 Tropfen Pikrinsäurelösung. Es tritt Rotfärbung auf (durch Bildung von isopurpursaurem Kalium $C_8H_4N_5O_6K$)[2]. Die Reaktion ist wenig empfindlich (1:3000) und tritt mit anderen Substanzen (Reduktionsmittel) ähnlich ein.

Man kann nach Guignard[3]) die Reaktion auch so ausführen, daß man die freie Blausäure (etwa in einem Kölbchen) auf Filtrierpapier einwirken läßt, das man erst mit Pikrinsäure und dann mit Sodalösung getränkt hat.

6. Dazu kommen noch eine Anzahl Reaktionen, die darauf beruhen, daß ein Gemisch von Cuprisalz und Blausäure oxydierende Eigenschaften hat und manche farblose Substanzen zu gefärbten Körpern oxydiert. Gibt man z. B. zu einer Mischung von einigen Tropfen frisch bereiteter Guajakharzlösung (weingeistig 1:10) Wasser und ein wenig Kupfersulfatlösung, die man bis zur fast völligen Farblosigkeit verdünnt hat, ein wenig Blausäure, so tritt Blaufärbung auf (Schönbein). Nimmt man Aloin, so erhält man Rotfärbung (Klunge)[4], ebenso durch alkalische Phenolphthalinlösung[5] (reduziertes Phenolphthalein) (Weehuizen-Thiéry)[6] infolge Oxydation zu Phenolphthalein. Versetzt man eine schwach sauere Blausäurelösung (bei Gegenwart von Mineralsäuren muß Natriumacetat hinzugesetzt werden) mit ¼ Raum-

---

um und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur hellgelben Färbung. Dann erhitzt man zur Siedehitze, kühlt ab und versetzt mit Ammoniak. Das Filtrat dampft man ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, kühlt in Eis und fügt Schwefelammonium hinzu.

[1]) Denigès, Rép. de pharm. **1897**, 56; nach Pharm. Zentralhalle **38** (1897), 323.

[2]) Nach Chapman beruht die Reaktion nicht auf der Bildung von Isopurpursäure, sondern auf der von Aminonitrophenolen (Chem. Zentralbl. 1911, I, 97.

[3]) Guignard, Compt. rend. **142** (1906) 545; Journ. Pharm. Chim. **23** (1906) 352.

[4]) Klunge, nach Jahresber. d. Pharmazie **18** (1883) 74.

[5]) Man löst ½ g Phenolphthalein in 30 ccm Weingeist, setzt dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, dann 20 g Natronlauge und schließlich Aluminiumpulver in kleineren Mengen bis zur Entfärbung. Man füllt mit ausgekochtem Wasser auf 150 ccm auf und filtriert.

[6]) Weehuizen, Pharm. Weekblad 1905, Nr. 12; Thiéry, Journ. Pharm. Chim. [6] **25** (1907) 25.

teil Hydrocörulignonreagens [1]), so fällt in Lösungen stärker als 1 : 100 000 unmittelbar ein Niederschlag von rotem purpurglänzendem Cörulignon; mit schwächeren Lösungen tritt Rotfärbung ein (Moir) [2]). Bringt man zu einer Lösung von Benzidin- und Kupferacetat [3]) Blausäure, so tritt eine blaue Färbung oder ein ebensolcher Niederschlag auf (Moir, Pertusi-Gastaldi).

Man kann auch diese Reagenzien so anwenden, daß man die Blausäure auf damit imprägnierte Filtrierpapierstreifen einwirken läßt.

Alle die unter 6. erwähnten Reaktionen werden auch durch viele andere Körper, besonders oxydierende, hervorgebracht. Sie sind deshalb mit Vorsicht und nur als Vorproben zu benutzen. Fallen sie negativ aus, so kann bei ihrer großen Empfindlichkeit Blausäure als ausgeschlossen gelten.

Nachweis von Blausäure neben anderen Verbindungen.

Bei der großen Flüchtigkeit der Blausäure wird man sie wohl immer im Destillat nachweisen, nachdem man die wäßrige Lösung oder Anreibung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Weinsteinsäure destilliert hat. Gute Kühlung und Auffangen der Dämpfe in Wasser (eventuell Lauge) ist erforderlich, fraktioniertes Auffangen von Vorteil, da die Blausäure vorzugsweise in die ersten Anteile des Destillats übergeht.

Zu beachten ist, daß Ferro- und Ferricyankalium unter diesen Umständen ebenfalls Blausäure liefern (Nachweis von Cyanid neben diesen Körpern siehe S. 497) und daß Quecksilbercyanid so nicht oder nur unvollkommen zersetzt wird. In diesem Fall muß man vor der Destillation Schwefelwasserstoff oder Zink zusetzen.

Das Destillat kann man zunächst mit einer der Vorproben (siehe 6.) prüfen. Als entscheidende Proben haben in erster Linie die Berlinerblau-, in zweiter die Rhodanreaktion zu gelten.

---

[1]) Man fügt kleine Mengen von Kupferacetat und Essigsäure zu einer warmen Lösung von Hydrocörulignon in viel Wasser, digeriert einige Stunden bei 50° und filtriert.

[2]) J. Moir, Proc. Chem. Soc. **1910**, 115; Pharmaceutical Journal **84** (1910) 759.

[3]) Reagens: Man setzt zu einem Tropfen 3%iger Kupferacetatlösung 5 Tropfen gesättigter Benzidinacetatlösung, 1 ccm 10%ige Dinatriumphosphatlösung und 1/2 ccm Wasser. Der Zusatz von Natriumphosphat soll verhindern, daß auch andere Substanzen, z. B. Jodide, dieselbe Reaktion geben. Ueber Substanzen, die mit Benzidin Blaufärbung geben, siehe dort.

Nach Pertusi und Gastaldi[1]) kocht man die Substanz 5—10 Minuten mit Natriumcarbonatlösung, leitet dann Kohlensäure ein und läßt die Dämpfe durch eine Vorlage streichen, die ein Gemisch von 1 Tropfen 3%iger Kupferacetatlösung, 5 Tropfen gesättigter Benzidinacetatlösung und 1/2 ccm Wasser enthält. Es tritt noch blaue Verfärbung ein, wenn in 10 ccm Flüssigkeit 0,007 mg HCN vorhanden sind (vgl. S. 495).

Bei Gegenwart von Metallen, die Doppelcyanide liefern, fällt man zuerst mit Silbernitrat aus schwach salpetersaurer Lösung, wäscht den Niederschlag gut aus und erwärmt ihn dann in einem Becherglas mit etwas Zinkstaub und barytalkalischem Wasser. Die filtrierte Flüssigkeit, die mit Ferrosalzen nach der Neutralisation kein Berlinerblau geben, also wenn ursprünglich ferricyanidhaltig reduziert sein muß, wird mit Essigsäure neutralisiert oder schwach angesäuert und dann zu dem phosphathaltigen Reagens (siehe S. 495, Anmerkung 3) gegeben.

Diese Behandlung ermöglicht es, die Benzidinreaktion auch neben Chlorid, Bromid, Jodid, Ferri- und Ferrocyanid, sowie Rhodanid und anderen zum Nachweis von Cyanid zu gebrauchen.

Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Gelbe weiche Oktaeder. Verliert beim Erhitzen auf 100° das Kristallwasser; zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Bildung von Cyankalium. Löslich in 4 Teilen Wasser von 15° und 2 Teilen siedendem, unlöslich in Weingeist.

Aus konzentrierter wäßriger Lösung findet durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff $H_4Fe(CN)_6$ statt; beim Erhitzen wird Blausäure entwickelt.

Geht durch manche Oxydationsmittel, wie die Halogene, salpetrige Säure und viele andere in Ferricyankalium über.

Die wäßrige Lösung gibt Niederschläge mit den Schwermetallen. Charakteristisch sind der blaue auf Zusatz von Eisenchlorid (Berlinerblau siehe S. 492) und der rote mit Cuprisalz entstehende. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so treten in beiden Fällen nur die entsprechenden Färbungen auf.

Erwärmt man eine wäßrige Lösung von Ferrocyankalium mit einer frisch bereiteten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit hellbraunrot, dann rot, schließlich tief dunkelrot, dann erfolgt Entfärbung unter Abscheidung eines gelblichgrünen Niederschlags und Entwicklung von Blausäure und Stickstoff (A. Gutbier)[2]).

Ferricyankalium $K_3Fe(CN)_6$. Dunkelrote rhombische Prismen. Löslich in 2 1/2 Teilen kaltem und 1 1/2 Teilen siedendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. Aus konzentrierter wäßriger Lösung wird durch

---

[1]) Pertusi u. Gastaldi, Chem.-Ztg. **37** (1913) 609.

[2]) Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 61, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **50** (1911) 771.

verdünnte Schwefelsäure Ferricyanwasserstoff $H_3Fe(CN)_6$ abgeschieden. Beim Kochen wird Blausäure entwickelt.

Macht bei Gegenwart von Säure aus Jodkalium Jod frei. Gibt Niederschläge mit Schwermetallen. Charakteristisch ist der mit Ferrosalz entstehende blaue Niederschlag (Turnbulls Blau); mit Ferrichlorid entsteht nur Braunfärbung. Mit Kupfersulfat grünlichgelber Niederschlag.

Mit Phenylhydrazinhydrochlorid erfolgt bereits in der Kälte Gasentwicklung; beim Erhitzen tritt vorübergehend Rotfärbung ein.

Nachweis von Ferro- und Ferricyanid nebeneinander.

a) Ferrocyanid wird durch die Berlinerblaubildung mit Eisenchlorid, Ferricyankalium durch die Bildung von Turnbullsblau mit Ferrosulfat nachgewiesen. Bei Abwesenheit anderer oxydierender Körper kann des weiteren für Ferricyanid noch seine Reaktion mit Jodwasserstoff herangezogen werden. Ferrocyanid wird durch Quecksilberchlorid gefällt, Ferricyanid nicht.

b) 5—10 ccm der verdünnten, mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung werden mit einem löslichen Thoriumsalz versetzt. Niederschlag: Thoriumferrocyanid. Man filtriert, am besten nachdem man mit fein verteiltem Asbest durchschüttelt hat, und identifiziert den ausgewaschenen Niederschlag, indem man ihn mit Natronlauge zersetzt und das Filtrat auf Ferrocyanid prüft.

Zum Filtrat von Thoriumferrocyanid setzt man ein lösliches Kadmiumsalz hinzu. Der Niederschlag: Kadmiumferricyanid wird in analoger Weise wie der vorhergehende weiter behandelt (Ph. E. Browning und H. E. Palmer)[1]).

Nachweis von einfachem (löslichem) Cyanid neben Ferro- und Ferricyanid.

a) Man destilliert nach Zusatz von viel Natriumbicarbonat. Die aus letzterem frei werdende Kohlensäure spaltet aus einfachem Cyanid Blausäure ab, nicht aus komplexem Cyanid. Quecksilbercyanid wird nicht zersetzt (Jacquemin)[2]).

b) Die mit Weinsäure oder Oxalsäure angesäuerte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Blausäure und Quecksilbercyanid aufnimmt. Die von der wäßrigen, die komplexen Cyanide

---

[1]) Browning u. Palmer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 315, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 771.

[2]) Jacquemin, nach H. Beckurts, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 578.

enthaltenden, abgetrennte ätherische Flüssigkeit wird nach Uebersättigung mit weingeistiger Kalilauge zur Entfernung von Aether und Weingeist destilliert und dann die im Rückstand enthaltene Blausäure nach Zusatz von wäßriger Weinsäurelösung wie sonst abdestilliert und nachgewiesen. Durch dieses Verfahren wird auch Quecksilbercyanid zersetzt[1]) (Barfoed)[2]).

Nitroprussidnatrium $Na_2Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$. Dunkelrote rhombische Kristalle. Löslich in 2½ Teilen Wasser.

Zersetzt sich, wenn mit Natronlauge erhitzt, in Eisenhydroxyd, Natriumnitrit und Ferrocyannatrium.

Gibt Niederschläge mit vielen Schwermetallen. Charakteristisch ist das grünliche Kupfersalz.

Reaktionen: 1. Die Lösung gibt noch in starker Verdünnung mit Schwefelalkali (auch Schwefelammonium) eine purpurrote Färbung, die nach Uebergang in Violett und Blau zuletzt mißfarbig wird.

2. Setzt man zu einer Nitroprussidlösung Aceton und dann Natronlauge, so tritt eine rubinrote Färbung ein, die auf Zusatz von Essigsäure in Violett übergeht.

Knallquecksilber (Merkurifulminat) $C_2N_2O_2Hg + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße seidenglänzende Nadeln. Kaum in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich. Explodiert beim Erhitzen, ebenso durch Schlag und Stoß. Erwärmt man es mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht Hydroxylamin.

Anhang: ***Cyanate*** = Salze der in freiem Zustand nicht beständigen Cyansäure HCNO.

Kaliumcyanat geht beim Kochen der wäßrigen Lösung in Kalium- und Ammoniumcarbonat über, Ammoniumcyanat in Harnstoff.

Die Schwermetallsalze sind meist in Wasser unlöslich.

Vermischt man Lösungen von Kaliumcyanat mit essigsaurem Kobaltoxydul, so wird die Flüssigkeit intensiv blau und scheidet allmählich große dunkellasurblaue quadratische Kristalle $CO(CNO)_2 + 2KCNO$ ab, gewöhnlich tafelförmige, seltener spitze Pyramiden (Blomstrand)[3]).

---

[1]) Wohl auch ein Teil der Blausäure.

[2]) Barfoed, nach H. Beckurts, l. c.

[3]) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [2] **3** 206.

Nachweis von Cyanat in Cyanid (E. A. Schneider).

Durch die möglichst konzentrierte Lösung wird ein rascher Kohlensäurestrom bis zur völligen Austreibung der Blausäure geleitet. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Weingeist versetzt (um Kaliumcarbonat auszufällen). Das Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure mit Kobaltacetat geprüft (siehe oben.)

Isonitrile.

Die Isonitrile X . N ⋮ C (vgl. auch S. 514 und 536) sind widerlich riechende Flüssigkeiten, deren Siedepunkt niedriger liegt, als der der Nitrile. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Wasser (auf 180°) liefern sie Amine und Ameisensäure

$$\underset{\text{Isonitril}}{X.N \vdots C} + 2H_2O = \underset{\text{Amin}}{X.NH_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH}$$

Sie reduzieren Quecksilberoxyd unter Bildung von Isocyansäureäthern und lösen Quecksilbercyanid unter Wärmeentwicklung.

Ueber Benzoisonitril (Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin) vgl. S. 458.

Fünfzehnter Abschnitt.

Säureamide.

Meist feste und zum Teil (die niederen Glieder) unzersetzt siedende Verbindungen der allgemeinen Formel $XCONH_2$.

Die Wasserlöslichkeit (mit neutraler Reaktion) ist bei den niederen Homologen gut, bei den höheren geringer. Alle lösen sich in Weingeist und Aether.

Die primären Säureamide $(CO . CH_{2n+1})NH_2$ sind noch zur Bildung unbeständiger Salze mit Säuren befähigt und verbinden sich mit einigen Schwermetallen, besonders Quecksilber (bei Einwirkung von Quecksilberoxyd). Sekundäre $NH . (CO . CH_{2n+1})_2$ und tertiäre Säureamide $N(CO . CH_{2n+1})_3$ besitzen diese Eigenschaften nicht.

Reaktionen:

1. Die Säureamide werden leicht schon durch Kochen mit Wasser, rascher durch Säuren und Alkalien zu Ammoniumsalzen verseift.

$$X.CO.NH_2 + H_2O = XCOO.NH_4.$$

2. Abbau nach A. W. Hofmann[1]). Behandlung mit Hypochlorit oder Hypobromit führt in primäre Amine über, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten als das Ausgangsprodukt.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Säureamid.}}{XCONH_2} + Br_2 + KOH = X.CONHBr + KBr + H_2O$$

$$\text{II.}\quad XCONHBr + 3\,KOH = \underset{\text{Amin.}}{X.NH_2} + KBr + K_2CO_3 + H_2O.$$

3. Biuretreaktion. Sie tritt bei solchen Säureamiden ein, die zwei $CONH_2$-Gruppen an einem C- oder N-Atom oder direkt vereinigt besitzen. Versetzt man die alkalische Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kupfersulfat, so löst sich das Kupferhydroxyd auf und die Flüssigkeit nimmt eine blauviolette Färbung an.

Amide einbasischer Säuren.

Formamid $CH_3NO = HCONH_2$. Flüssig. Schmilzt, wenn vorher erstarrt bei $+ 3^0$. Sdp. $192—195^0$ (unter Zersetzung).

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **14** (1881) 2725; **15** (1882) 407, 752; **17** (1884) 1407; **18** (1885) 2734; **19** (1886) 1822.

Acetamid $C_2H_5NO = CH_3CONH_2$. Zerfließliche Kristalle. Smp. 82°. Sdp. 222°.

Valeriansäurediäthylamid $C_9H_{19}NO = C_4H_9CON(C_2H_5)_2$. Flüssig. Sdp. 210°.

Amide zweibasischer Säuren.

A. Monamide.

Carbaminsäure (Kohlensäuremonamid, auch Aminoameisensäure) $CH_3NO_2 = CO{<}^{OH}_{NH_2}$. Frei unbeständig. Die Salze zersetzen sich mit Mineralsäuren sofort unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung eines Ammoniumsalzes

$$CO{<}^{OH}_{NH_2} + HCl = CO_2 + NH_3 . HCl.$$

Die Salze der Erdalkalien sind in Wasser löslich (Unterschied von den Carbonaten). Carbaminsaure Alkalien geben deshalb in der Kälte keinen Niederschlag mit Chlorcalcium, wohl aber beim Erwärmen infolge Bildung von Calciumcarbonat.

l-Asparagin (Amidobernsteinsäureamid)

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ | \\ CH . (NH_2)COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Im Pflanzenreich verbreitet.

Farblose, rhombische, linkshemiedrische Säulen. Smp. 226—227° (in geschlossenem Rohr unter Zersetzung).

Löslich in 55,8 Teilen Wasser von 10,5° und in 1,89 Teilen siedendem. Unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Geschmack fade.

Dreht in wäßriger Lösung nach links $[\alpha]_D = - 6{,}14°$, in salzsaurer Lösung nach rechts; $[\alpha]_D = + 37{,}27°$ (10%ige Lösung).

Geht mit salpetriger Säure in l-Apfelsäure über, durch Kochen mit Säure oder Lauge in l-Asparaginsäure unter Abspaltung von Ammoniak.

Gibt erhitzt (ohne Zinkstaub) die Pyrrolreaktion (Neuberg)[1].

Fällbar durch Kupferacetat und Merkurinitrat.

Kupfersalz $Cu (C_4H_7N_2O_3)_2$. Blaue Stachelkugeln und rhomboidal begrenzte Blättchen, häufig Zwillinge. Sehr schwer in Wasser löslich.

Mikrochemie: Scheidet man das Kupfersalz aus verdünnter

[1]) Neuberg, Festschr. f. A. Salkowski 1904, 271.

wäßriger Lösung durch allmählichen Zusatz von Weingeist ab, so entstehen lebhaft polarisierende Rauten und schiefwinklige Prismen, außerdem zahlreich Durchkreuzungszwillinge, die unvollkommene Rechtecke mit Auslöschungswinkel von 35° bilden können (Behrens)[1].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Asparagin kristallisiert meist leicht aus; eventuell fällt man mit Merkurinitrat und zersetzt die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Auch das charakteristische Kupfersalz kann leicht dargestellt werden.

d-Glutamin (Glutaminsäureamid) $C_5H_{10}N_2O_3 = \begin{array}{l} CH_2CO . NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2)COOH. \end{array}$

Im Pflanzenreich verbreitet.

Farblose rhombische Tafeln. Löslich in 25 Teilen Wasser von 16°; unlöslich in starkem Alkohol.

Dreht schwach nach rechts. $[\alpha]_D = + 6$ bis $+ 7°$ in 4%iger wäßriger Lösung; ca. $+ 32°$ in 8%iger salzsaurer Lösung.

Gibt Fällung mit Merkurinitrat. Auch die Kupferverbindung ist schwer löslich.

B. Diamide.

Harnstoff (Carbamid oder Aminoameisensäureamid)

$$CH_4N_2O = CO(NH_2)_2.$$

Im Harn, einigen Organen und Pilzen, vielen Samen und Keimpflanzen.

Vierseitige lange prismatische Kristalle des tetragonalen Systems. Smp. 130—132°.

Löslich in gleichen Teilen Wasser (17°), 5 Teilen Weingeist, unlöslich in Chloroform, absolutem Aether und Essigäther. Reaktion der wäßrigen Lösung neutral, Geschmack bitter, kühlend.

Durch Kochen mit Alkalien oder konzentrierter Phosphorsäure, ebenso durch Einwirkung der Urease (im Micrococcus ureae) und Sojabohnen findet Hydrolyse unter Bildung von Ammoniumcarbonat statt:

$$CO(NH_2)_2 + 2 H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Salpetrige Säure und Hypobromit oxydieren den Harnstoff zu Stickstoff, CO_2 und Wasser:

$$CO(NH_2)_2 + 3 O = CO_2 + N_2 + 2 H_2O.$$

[1]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse Org. T. IV, 68.

Harnstoff ist fällbar durch Phosphorwolframsäure (bei Gegenwart von Salzsäure und richtiger Zusammensetzung des Reagens noch aus 2%iger Lösung, dann aber nur allmählich); ferner durch Merkurinitrat.

Schwer löslich sind auch die Verbindungen des Harnstoffs mit Salpetersäure, Oxalsäure, Pikrinsäure; ferner die Verbindung mit Phenylhydrazin. Die Fällung mit Oxalsäure wird empfindlicher, wenn man die weingeistige Lösung des Harnstoffs mit ätherischer Lösung von Oxalsäure oder amylalkoholische Lösungen von Substanz und Oxalsäure zusammenbringt.

Nitrat $CO(NH_2)_2 . HNO_3$. Aus der wenigstens 10%igen Harnstofflösung durch konzentrierte Salpetersäure. Blättrige Kristalle oder rhombische oder sechsseitige Tafeln.

Oxalat $[2\,CO(NH_2)_2]C_2H_2O_4$. Aus konzentrierter Harnstofflösung durch konzentrierte Oxalsäurelösung. Rhombische Tafeln oder Prismen. Löslich in 23 Teilen Wasser.

Pikrat $CO(NH_2)_2 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 142° unter Zersetzung.

Quecksilberverbindung $2\,CO(NH_2)_2 . Hg(NO_3)_2 . 3\,HgO$. Durch Fällen verdünnter Harnstofflösung durch verdünnte Merkurinitratlösung. Radial gestellte Nädelchen.

Der Niederschlag ist löslich in Kochsalzlösung und dann durch Zusatz von mehr Merkurinitrat wieder fällbar.

Durch Fällung unter anderen Bedingungen entstehen Niederschläge anderer Zusammensetzung.

Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O = C_6H_5NH . NH . CO . NH_2$. Mit Phenylhydrazin in stark essigsaurer Lösung. Smp. 178°. In Wasser schwer löslich.

Reaktionen:

1. Erhitzt man Harnstoff zum Schmelzen und dann noch so weit, bis die Flüssigkeit eben wieder erstarrt, so enthält der Rückstand unter anderem Cyanursäure und Biuret. Die Lösung der Schmelze in verdünnter Natronlauge wird deshalb durch einen Tropfen Kupfersulfat rotviolett (Biuretreaktion). Löst man in ammoniakhaltigem Wasser, so entsteht auf Zusatz von Bariumchlorid ein Niederschlag von cyanursaurem Barium[1]).

2. Ein wäßriges Extrakt der Sojabohne (vgl. S. 502) bewirkt Rotfärbung, wenn man es mit einer Harnstoff und Phenolphthalein enthaltenden Flüssigkeit zusammenbringt (Takeuchi)[2]).

---

[1]) Bloxam, Chem. News **47** 285.

[2]) Takeuchi, nach Chem. Zentralbl. **1909** II, 635.

3. Gibt man zu einem Gemisch von ein wenig gesättigter Furfurollösung und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure ein Kriställchen Harnstoff, so geht die Färbung der Flüssigkeit über Gelb, Grün, Blau und Violett in Purpurviolett über, das schließlich unter Abscheidung einer schwarzen Substanz verschwindet (H. Schiff)[1]. Allantoin gibt die Reaktion ähnlich. Man verwechsle sie nicht mit der gelegentlich mit Furfurol und Salzsäure allein auftretenden Färbung.

4. Man dampft die weingeistige Lösung des Harnstoffs mit einer weingeistigen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd zur Trockene ein und wäscht den Rückstand so lange mit Weingeist aus, bis dieser mit Phenylhydrazin keine Rotfärbung mehr zeigt. Im Rückstand [o-Nitrobenzylidendiureid $(NH_2CONH)_2 . CH . C_6H_4NO_2$, Smp. 200] erwärmt man mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen verdünnter Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Infolge Bildung des o-Nitrobenzaldehyd-Phenylhydrazons tritt Rotfärbung ein[2] (Lüdy)[3].

5. Versetzt man die wäßrige Lösung mit 4 ccm Eisessig und 1 ccm einer 5%igen weingeistigen Xanthydrollösung, so treten im Verlauf von weniger als 2 Minuten Flocken des kristallinischen Dixanthylharnstoffs $O{<}(C_6H_4)_2{>}CH . NH . CONH . CH{<}(C_6H_4)_2{>}O$ auf (R. Fosse)[4]; bei sehr verdünnten Lösungen (bis 1 : 1000000) ist die Kondensation erst nach einigen Stunden beendigt.

Mikrochemie:

1. Brechungsindices: 1,61; 1,485 (Bolland)[5].

2. Außer dem Nitrat und Oxalat (siehe oben) ist noch die Verbindung mit Palladium brauchbar. Mit Palladiumnitrat und Natriumchlorid bilden sich schwefelgelbe spitze Rauten und Linsen, die zu eigentümlich gefärbten Drusen verwachsen (Behrens)[6].

3. Um noch 1/10 mg Dixanthylharnstoff (siehe oben) zu erkennen, löst man ihn in 2 ccm siedendem Weingeist, filtriert und untersucht den Rückstand des Filtrats mikroskopisch: Bei schwacher Vergrößerung Stäbchen, bei starker rechtwinklige, konzentrisch gruppierte Nadeln (Fosse)[7].

---

[1] H. Schiff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 773.

[2] Man kann den Rückstand auch mit Natronlauge und Aceton erwärmen (Huppe), dann tritt Indigobildung ein (vgl. S. 155).

[3] Lüdy, Monatsh. f. Chem. **10** (1899) 295.

[4] R. Fosse, Compt. rend. **154** (1912) 1448, nach Chem. Zentralbl. **1912** II, 245.

[5] Bolland, nach Emich, Lehrbuch der Mikrochemie S. 147.

[6] Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. IV, 2.

[7] Fosse, Compt. rend. **157** (1913) 948; Chem. Zentralbl. **1914** I, 189.

Nachweis des Harnstoffs neben anderen Substanzen.

Die Reaktionen des Harnstoffs treten im allgemeinen nur sicher ein, wenn er isoliert ist und eventuell in konzentrierter Lösung vorliegt. Zur Isolierung kann man den Harnstoff aus der möglichst konzentrierten Lösung mit Salpetersäure oder Oxalsäure fällen. Den salpetersauren Harnstoff kann man in Lösung mit Bariumcarbonat umsetzen und dann die Flüssigkeit eindampfen. Durch Ausziehen des trockenen Rückstandes mit heißem Weingeist erhält man den Harnstoff.

Auch die Fällung mit Merkurinitrat dürfte in manchen Fällen heranzuziehen sein.

Mit dem isolierten Harnstoff suche man in erster Linie das charakteristische Nitrat oder das Oxalat zu erhalten, dann etwa die Biuretreaktion.

Säurederivate des Harnstoffs.

Allophansäure (Harnstoffcarbonsäure)

$$C_2H_4N_2O_3 = NH_2CO \cdot NH \cdot COOH.$$

In freiem Zustand nicht beständig. Zerfällt in Kohlensäure und Harnstoff.

Veronal (Diäthylmalonylharnstoff, Diäthylbarbitursäure)

$$C_8H_{12}N_2O_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CO-HN \\ CO-HN \end{matrix}\!\!>CO.$$

Schlafmittel. Kristallblättchen. Smp. 191°. Löslich in 168 Teilen kaltem und 12 Teilen siedendem Wasser, auch in Weingeist und Aether, leicht in Aetzalkalien. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter. Sie gibt mit Quecksilberoxydulnitrat einen weißen, mit Millons Reagens einen gelblichen, gallertartigen, im Ueberschuß des Reagens löslichen Niederschlag.

Reaktion von Jorissen[1]). Zu 3 g Aetzkali, das man in einer Nickelschale geschmolzen hat, gibt man 0,3 g Veronal und erhitzt 2 Minuten. Nach dem Erkalten nimmt man mit 10 ccm Wasser auf. In 5 ccm der Lösung weist man die entstandene Blausäure nach; den Rest versetzt man mit geringem Ueberschuß an verdünnter Schwefelsäure. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung äthert man aus. Der Aether hinterläßt beim Verdunsten ölige Tropfen von Diäthylessigsäure, die, mit Wasser in ein Reagenzglas gebracht, dort mit verdünnter Eisenchloridlösung weinrote Färbung hervorrufen.

---

[1]) Jorissen, Journ. Pharm. Chim. [7] 3 (1910) 478.

Nachweis von Veronal in Leichenteilen[1]) (G. Venturoli)[2]).

Die Gegenstände werden mit sehr viel absolutem Alkohol ausgekocht, der Auszug filtriert und durch Destillation konzentriert. Die verbleibende wäßrige Flüssigkeit wird nach Filtration zur Sirupskonsistenz abgedampft, der Rückstand durch abermaliges Aufnehmen mit absolutem Alkohol gereinigt und die weingeistige Flüssigkeit wieder konzentriert. Zuletzt wird mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Flüssigkeit dreimal ausgeäthert. Der Aether hinterläßt beim Verdunsten das Veronal.

Proponal (Dipropylmalonylharnstoff)

$$C_{10}H_{16}N_2O_3 = {C_3H_7 \atop C_3N_7}{>}C{<}{CO-HN \atop CO-HN}{>}CO.$$

Schlafmittel. Tafelförmige Kriställchen. Smp. 145°. Löslich in 1640 Teilen Wasser von 20° und 70 Teilen siedendem. Leicht löslich in Weingeist, Aether und verdünnter Natronlauge. Verhält sich im allgemeinen wie Veronal.

Unterschied von Veronal und Proponal (Zernik)[3]).

Man löst 0,1 g Substanz in 3 ccm 1%iger Natronlauge, anderseits versetzt man 1 ccm 5%ige Quecksilberchloridlösung mit 5 Tropfen offizineller Natronlauge. Mischt man beide Lösungen, so löst sich das Quecksilberoxyd in der Veronallösung klar auf, beim Aufkochen entsteht eine Trübung und allmählich scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus einzelnen, beiderseits zugespitzten Prismen besteht. Bei Proponal tritt in der Kälte keine völlige Lösung ein; beim Aufkochen verschwindet jedoch das Quecksilberoxyd und es scheidet sich sofort ein anfangs flockiger, später pulverig weißer Niederschlag aus, der bei starker Vergrößerung einzelne anscheinend reguläre Kristalle darstellt.

Luminal (Phenyläthylbarbitursäure, Phenyläthylmalonylharnstoff) $C_{12}H_{12}N_2O_3 = {C_2H_5 \atop C_6H_5}{>}C{<}{CO-HN \atop CO-HN}{>}CO.$ Schlafmittel.

Weiße Kristalle. Smp. 170—172°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heißem Wasser, Weingeist u. dgl. und verdünnten Alkalien. Letztere Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von Phenyläthylacetylharnstoff.

---

[1]) Nachweis von Veronal in Leichenteilen siehe auch Racine, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **1912**, 42; Pharm. Zentralhalle **54** (1913) 626.

[2]) Venturoli, nach Chem. Zentralbl. **1913** II, 1341.

[3]) Zernik, Apotheker-Ztg. **21** (1906) 525.

Die wäßrige Lösung gibt mit Denigès Merkurisulfat[1]) weißen Niederschlag. Die alkalische Lösung mit Neßlers Reagens ebenso.

Behandelt man Luminal wie in der Zernikschen Probe (siehe oben), so tritt in der Kälte Lösung und beim Kochen keine Veränderung ein.

Alloxan (Mesoxalylharnstoff) $C_4H_2N_2O_4 = \begin{array}{l} CO—NH \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO. \\ | \quad\quad | \\ CO—NH \end{array}$

Kristallisiert mit einem Mol. Kristallwasser als monokline Prismen, mit 4 Mol. triklin. Leicht löslich in Wasser zu sauer reagierender Flüssigkeit, auch in Weingeist.

Die wäßrige Lösung verursacht auf der Haut Rotfärbung und unangenehmen Geruch. Sie gibt Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure.

Beim Erhitzen entsteht Cyanammonium und Harnstoff. Kochen mit Alkalien führt über Alloxansäure in Harnstoff und Mesoxalsäure über.

Alloxan verbindet sich mit Alkalibisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin (mit letzterem zu Violursäure).

Niederschläge treten ein mit Silbernitrat (Alloxansilber
$C_4N_2O_4Ag_2$),
Kalk- und Barytwasser (Salze der Alloxansäure, z. B. $C_4H_2N_2O_5Ca$).

Reaktionen:

1. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenoxydulsalzen tiefblaue Färbung auch bei Gegenwart von Alkali.

2. Verhalten gegen Schwefelsäure und thiophenhaltiges Benzol siehe S. 605.

Allantoin (Glyoxyldiureid)

$$C_4H_6N_4O_3 = CO\begin{cases} NH—CH—HN \\ \quad\quad\quad | \\ NH—CO \quad H_2N \end{cases}CO.$$

Im Harn und anderen tierischen Sekreten; im Pflanzenreich.

Farblose Prismen, oft sternförmige Drusen. Smp. 231° (unter Zersetzung).

Löslich in ca. 180 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem, auch in Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien. Unlöslich in kaltem Weingeist und Aether.

Reduziert alkalische Kupferlösung (bei längerem Kochen).

---

[1]) Siehe Reagentienliste.

Wird durch Merkurinitrat gefällt, ferner mit Silbernitrat auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak aus konzentrierter Lösung. Der Niederschlag $C_4H_5N_4O_3Ag$ ist in überschüssigem Ammoniak löslich.

Reaktionen:

1. Verhält sich gegen Furfurol und Salzsäure ähnlich wie Harnstoff (siehe S. 504).

2. Gibt auf Methylfurilpapier nach Zusatz von 1 Tropfen rauchender Salzsäure einen blauen Fleck (geht mit allen Ureiden, die die Gruppe NH . CO . NH_2 enthalten) (Fenton)[1].

Dulcin (Sucrol, p-Phenetolcarbamid)

$$C_9H_{12}N_2O_2 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH\,.\,C_6H_4OC_2H_5\end{matrix}.$$

Nadeln. Smp. 173°. Geschmack sehr süß. Löslich in 800 Teilen kaltem, 55 Teilen siedendem Wasser, 25 Teilen Weingeist.

Läßt sich im Vakuum und Wasserstoffstrom unzersetzt sublimieren.

Reaktionen:

1. Man versetzt im Porzellanschälchen mit rauchender Salpetersäure und dampft die orangegelbe Lösung ab. Der Abdampfrückstand wird auf Zusatz von je 2 Tropfen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure blutrot (N. Wender)[2].

2. Wird Dulcin mit Silbernitrat- oder Sublimatlösung auf dem Wasserbade eingedampft, so tritt Violettfärbung ein, die bei 160° intensiver wird. Warmer Weingeist färbt sich mit dem Reaktionsprodukt intensiv weinrot (R. Ruggeri)[3].

3. Erwärmt man mit je 2 Tropfen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit einigen Kubikzentimetern Wasser, überschichtet die Lösung im Reagenzglas mit Ammoniak und läßt dann vorsichtig Natronlauge hinzufließen, so färbt sich die Berührungszone beider Flüssigkeiten in Gegenwart von Dulcin blau oder veilchenblau (G. Morpurgo)[4].

4. Suspendiert man Dulcin in 5 ccm Wasser und erwärmt mit 2—4 Tropfen Merkurinitrat[5]) im siedenden Wasserbad, so tritt veil-

---

[1]) Fenton, Proc. Cambr. Philosoph. Soc. **16** (1911) 64, nach Chem. Zentralbl. **1911** I, 809.

[2]) Wender, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **33** (1894) 469.

[3]) Ruggeri, nach Jahresber. d. Pharm. **33** (1898) 351.

[4]) G. Morpurgo, nach Pharm. Zentralh. **34** (1893) 466.

[5]) Die Lösung von 1—2 g Quecksilberoxyd in verdünnter Salpetersäure versetzt man mit Natronlauge, bis eben ein Niederschlag entsteht und füllt mit Wasser auf 15 ccm auf.

chenblaue Färbung auf, die mit Bleiperoxyd in Violett übergeht (A. Jorissen)[1]. Empfindlichkeit 2 mg (100 ccm).

5. Setzt man zu Dulcin 1—2 ccm konzentrierte Schwefelsäure und einige Tropfen Formaldehyd und verdünnt nach 15 Minuten mit 5 ccm Wasser, so tritt Trübung (noch bei 1 mg) oder Niederschlag ein (Bellier)[2].

Trennung des Dulcins von Saccharin.

Man schüttelt die schwach alkalische Lösung mit Aether aus. Dulcin geht in Lösung; säuert man dann an, so kann man mit Aether oder einem Gemisch von Aether und Petroläther das Saccharin extrahieren. Vgl. auch S. 657.

Nachweis des Dulcins in Nahrungs- und Genußmitteln[3].

Man geht so vor, daß man zuletzt eine gereinigte wäßrige Lösung erhält, die man dann nach Zusatz von etwas Alkali mit Aether oder Essigäther ausschüttelt. Fruchtsäfte u. dgl. reinigt man durch Bleiessig und Natriumsulfat, aus weingeistigen Flüssigkeiten entfernt man zunächst den Weingeist und reinigt den Wein durch aufeinanderfolgende Fällungen mit Merkuriacetat (2 g) und Ammoniak, Bier durch wolframsaures Natrium (2—3 g) und Schwefelsäure (10—12 Tropfen), dann zum Filtrat überschüssigen Ammoniak (Bellier)[1].

Guanidin und verwandte Körper.

Guanidin (Iminoharnstoff) $CH_5N_3 = C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases}$.

In Wickensamen und Zuckerrüben. Oxydationsprodukt von Guanin u. dgl.

Farblose zerfließliche Kristalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Kochen mit Barytwasser bewirkt Zerfall in Harnstoff und Ammoniak.

---

[1]) A. Jorissen, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **35** (1896) 628.

[2]) Bellier, Chem.-Ztg. Rep. **24** (1900) 331.

[3]) Vgl. außerdem M. Tortelli u. G. Piazza, Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **20** (1910) 493; S. Camilla u. C. Pertusi, ebenda **24** (1912) 248.

Gibt Fällungen mit Phosphorwolframsäure und Neßlers Reagens (Trübung noch in 0,01%iger Lösung). Schwer löslich sind weiter die Silber- und Goldverbindung, die Salze der Unterphosphorsäure und Pikrinsäure, das Benzolsulfoderivat.

Unterphosphorsaures Salz $(CH_5N_3)_4 . H_2PO_3 + 5 H_2O$. Schwer lösliche, weiße, glänzende Nadeln (aus Wasser umkristallisiert). Löslich in ca. 38 Teilen Wasser von 28,5°.

Pikrat $CH_5N_3 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe mikroskopische Blättchen. Löslich in 2630 Teilen Wasser von 9°. Schwer löslich in Weingeist und Aether.

Silberverbindung $CH_5N_3Ag_2 + H_2O$. Aus einer Lösung von Guanidinnitrat mit Silbernitrat und Barytwasser. Sehr schwer in Wasser löslich.

Chloroaurat $C_5H_6N_3 . AuCl_4$. Gelbe, schwer in Wasser lösliche Nadeln.

Benzolsulfoguanidin $C_7H_9N_3SO_2 = CH_4N_3 . SO_2 . C_6H_5$. Aus alkalischer Lösung mit Benzolsulfochlorid[1]). Weiße Nadeln. Smp. 212°. Löslich in 5000 Teilen Wasser.

Reaktion: Man schmilzt Guanidincarbonat und Harnstoff bei 160° zusammen. Man löst die Schmelze in Wasser, setzt Kupfersulfat und Natronlauge hinzu. Es treten rosarote Nädelchen der Kupferverbindung des Dicyandiamidins (siehe S. 512) auf.

Mikrochemie: Brauchbar sind Pikrat und Chloroaurat.

Agmatin (Aminobutylenguanidin)

$$C_5H_{14}N_4 = C \begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH . (CH_2)_4 . NH_2. \end{cases}$$

Im Mutterkorn.

Carbonat: Feine rosettenförmig angeordnete Kristallblättchen.

Sulfat: $C_5H_{14}N_4 . H_2SO_4$. Doppeltbrechende Nadeln. Smp. 224 bis 225°. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Schwer löslich sind das Pikrat und das Phosphorwolframat.

Cyanamid $CH_2N_2 = CN . NH_2$. Als Calciumverbindung der Hauptbestandteil des Kalkstickstoffs.

Nadeln. Smp. 141—142°. Erhitzt man über den Schmelzpunkt hinaus, so findet Erstarrung bei 180—190°, bei 205° erneutes Schmelzen statt. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

---

[1]) Man erwärmt 3 g Guanidincarbonat mit 30 ccm Wasser, 6 ccm 33%iger Natronlauge und 4 ccm Benzolsulfochlorid unter Schütteln. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung aus und wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Leicht löslich in Wasser, auch in Weingeist und Aether, ferner in Chloroform und Benzol. Verbindet sich mit Metallen, auch mit einzelnen Säuren. Geht leicht in Dicyandiamid (siehe unten) über, so langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen, augenblicklich beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung. Reaktion neutral. Ruft auf der Haut dieselbe Empfindung vor wie Aetzkali.

Eine mit etwas Salpetersäure versetzte ätherische Lösung des Cyanamids scheidet Harnstoffnitrat aus; geht auch mit Schwefelsäure leicht in Harnstoff über.

Gibt Niederschläge unter anderem mit Kupfersulfat (braunschwarz), ammoniakalischer Bleiacetatlösung (zunächst blaßgelb amorph, dann citronengelb und kristallinisch) und ammoniakalischer Silberlösung (siehe unten).

Silbersalz CN_2Ag_2. Amorpher gelber Niederschlag; löslich in 4 Mol. KCN; liefert im Vakuum, damit eingedunstet, ein kristallinisches Doppelsalz. Fast unlöslich in kaltem, verdünntem Ammoniak, leicht löslich in Salpetersäure.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = \begin{matrix} & N . \ddot{C} . NH_2 \\ NH_2 . \ddot{C} . N & \end{matrix}$.

Trikline Blättchen oder dünne Tafeln. Smp. 205°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast unlöslich in Aether (Trennung von Cyanamid).

Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin (siehe S. 512) über, das jedoch bei weiterem Kochen wieder zerstört wird.

Gibt Fällung mit Silbernitrat.

$C_2H_4N_4 . AgNO_3$. Durch Fällung mit Silbernitrat. Glänzende Nadeln, schwer in kaltem, besser in heißem Wasser löslich, kaum löslich in Salpetersäure. Aus der wäßrigen Lösung fällt durch wenig Ammoniak die Verbindung $C_2H_3N_4Ag$, löslich in überschüssigem Ammoniak.

Reaktion: Man kocht einige Stunden mit verdünnter Essigsäure und versetzt dann die Lösung mit Natronlauge und ein wenig Kupfersulfat. Bei geringen Mengen entsteht rotviolette Färbung (Biuretfarbe), mit mehr Abscheidung rosaroter Kristalle (Kupferverbindung des Dicyandiamidins) (E. Bamberger und L. Seeberger)[1].

---

[1]) E. Bamberger u. L. Seeberger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **26** (1893) 1584.

Nachweis von Dicyandiamid in Kalkstickstoff (H. Kappen)[1].

„10 g Kalkstickstoff werden in einem Kölbchen mit 30 ccm Wasser einige Minuten geschüttelt: darauf werden 5 ccm der filtrierten Lösung mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit 5 ccm 10%iger Silbernitratlösung versetzt, schnell umgeschüttelt und durch ein bereit stehendes Filter sofort abfiltriert. In dem anfangs klaren Filtrate setzen sich dann nach einiger Zeit, bei Gegenwart von wenig Dicyandiamid oft erst nach 1—2 Stunden, lange farblose Nadeln von Dicyandiamidsilber ab."

Trennung von Cyanamid und Dicyandiamid (N. Caro).

Beruht darauf, daß die durch Fällung des Cyanamids mit Silbernitrat entstehende Verbindung in verdünntem Ammoniak unlöslich ist, im Gegensatz zu der des Dicyandiamids.

Dicyandiamidin (Guanylharnstoff)

$$C_2H_6N_4O = HN : C\begin{matrix}<NH_2\\<NH . CONH_2.\end{matrix}$$

Alkalisch reagierende, Kohlensäure anziehende Kristalle. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Gibt schwer lösliche Verbindungen mit Kupfer und Nickel.

Kupferverbindung $(C_2H_5N_4O)_2Cu + 2H_2O$. Aus einem Dicyandiamidsalz durch Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat. Rosarote Nädelchen. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Nickelverbindung $(C_2H_5N_4O)_2Ni + 2H_2O$. Die Nickelsalzlösung wird mit Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak versetzt, dann mit Dicyandiamidinsalz (gewöhnlich Sulfat), zuletzt mit Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung. Gelber kristallinischer Niederschlag. Fällung quantitativ[2]) (Großmann)[2]).

Säureimide.

Feste Körper mit der Gruppe CONH, die zum Unterschiede von den Säureamiden sich nicht mehr mit Säuren verbinden. Ihr Imid-

---

[1]) H. Kappen, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen **70** 454, nach Zeitschrift f. anal. Chem. **50** (1911) 126.

[2]) Großmann u. Schück, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39** (1906) 3356; siehe auch Chem.-Ztg. **31** (1907) 535. Ueber den gleichzeitigen Nachweis von Nickel und Kobalt mit Dicyandiamidin siehe Großmann u. Heilborn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41** (1908), 1878. Vgl. H. Großmann, Die chemische Analyse 1913, Bd. XVI.

wasserstoff kann durch negative und positive Reste, besonders auch Metalle vertreten werden.

Sie lassen sich wie die Amide mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion (siehe S. 500) abbauen.

Von den Aminosäuren unterscheiden sie sich dadurch, daß ihre Titration nur unter Verzögerung erfolgt, indem sie unter Salzbildung aufgespalten werden.

$$\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + KOH = \left\}\begin{matrix}COOK\\CONH_2\end{matrix}\right. .$$

Succinimid $C_4H_5O_2N + H_2O = C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + H_2O$. Rhombische Tafeln. Smp. (entwässert) bei 125—126°. Sdp. 287—288°. Leicht in Wasser löslich. Geht durch Glühen mit Zinkstaub in Pyrrol über (dessen Nachweis mit Fichtenspanreaktion siehe S. 575; 1).

Quecksilbersuccinimid $C_8H_8O_4N_2Hg$. Kristallinisches, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliches Pulver, das die Reaktionen der Quecksilbersalze gibt.



Sechzehnter Abschnitt.

Amine.

Die Amine, Körper, die man sich durch Ersatz von H-Atomen des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste entstanden denkt, besitzen je nach der Natur und der Zahl dieser Reste so verschiedene Eigenschaften, daß sich kaum etwas für sie alle Gemeinsames angeben läßt. Auch der im allgemeinen hervortretende basische Charakter[1] kann durch Eintritt „negativer“, besonders aromatischer Gruppen, nahezu aufgehoben werden[2].

Aliphatische Amine.

Basische Gase oder Flüssigkeiten, die meistens unzersetzt flüchtig sind. Brennbar. Die niederen Glieder leicht, die höheren schwer in Wasser löslich. Als Basen stärker als Ammoniak, und zwar sind die sekundären stärker als die primären, diese stärker als die tertiären Amine.

Als Basen sind die Amine befähigt, Salze und Doppelsalze zu bilden, von denen manche schwer löslich sind.

Unterschiede der primären ($X.NH_2$), sekundären (X_2NH) und tertiären (X_3N) Amine.

1. Isonitrilreaktion (A. W. Hofmann)[3]. Geht nur mit primären Aminen (und einigen Säureamiden). Das in Weingeist gelöste Amin wird mit weingeistiger Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform erwärmt. Es entweicht ein Isonitril ($X.N\vdots C$), kenntlich am unangenehmen eigenartigen Geruch und dem ebenso empfundenen, schon beim Einatmen sich bemerkbar machenden Geschmack. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

---

[1]) Ueber eine allgemeine Reaktion auf organische Basen mit Hilfe von Naphthensäure oder Oelsäure siehe Charitschkoff, Chem.-Ztg. **36** (1912) 581; Zeitschr. f. anal. Chem. **53** (1914) 129.

[2]) Ueber die Theorie dieser Erscheinung vgl. Vorländer u. Nolte, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 3212.

[3]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **3** (1870) 767.

$$\underset{\text{Primäres Amin}}{X.NH_2} + \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 3\,KOH = \underset{\text{Isonitril.}}{X.N \vdots C} + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

2. Senfölreaktion (A. W. Hofmann)[1]. Geht nur mit primären Aminen.

Die weingeistige Lösung des Amins erwärmt man mit gleichviel Schwefelkohlenstoff und erhitzt die Flüssigkeit, nachdem man den Alkohol zum Teil verdampft hat, mit Entschweflungsmitteln, wie Sublimat (Ueberschuß vermeiden), Silbernitrat oder Eisenchlorid. Es tritt dann der Geruch nach Senföl auf.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Primäres Amin}}{\begin{matrix}X.NH_2\\X.NH_2\end{matrix}} = \underset{\text{Aminsalz einer Alkylsulfocarbaminsäure.}}{CS\begin{matrix}<NH.X\\<SH.NH_2.X\end{matrix}}$$

$$\text{II.}\quad CS\begin{matrix}<NH.X\\<SH.NH_2X\end{matrix} = \underset{\text{Senföl}}{CS.N.X} + H_2S + \underset{\text{Primäres Amin.}}{X.NH_2}$$

Die sekundären Amine bilden nach I. analoge Verbindungen, die aber dann nicht unter Bildung von Senfölen zerfallen:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Sekundäres Amin.}}{\begin{matrix}X_2NH\\X_2NH\end{matrix}} = CS\begin{matrix}<N.X_2\\<SH.NH.X_2\end{matrix}$$

3. Salpetrige Säure reagiert mit den verschiedenen Arten von Aminen in verschiedener Weise (A. W. Hofmann u. a.). Die Ausführung erfolgt in der Regel so, daß man die angesäuerte konzentrierte wäßrige Lösung des Aminsalzes (meist des Hydrochlorids) mit konzentrierter Lösung von Kaliumnitrit versetzt.

a) Primäre Amine liefern Stickstoff und einen Alkohol:

$$\underset{\text{Primäres Amin}}{X.NH_2} + HNO_2 = \underset{\text{Alkohol.}}{X.OH} + N_2 + H_2O$$

b) Sekundäre Amine geben Nitrosamine[2]:

$$\underset{\text{Sekundäres Amin}}{X_2NH} + HNO_2 = \underset{\text{Nitrosamin.}}{X_2N.NO} + H_2O$$

---

[1]) Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **1** (1868) 171; **3** (1870) 767; **8** (1875) 107.

[2]) Die Nitrosamine sind in Wasser nur wenig lösliche gelbliche Flüssigkeiten, die mit Wasserdämpfen destillierbar sind und aus dem Destillat ausgeäthert werden können. Sie geben die Liebermannsche Nitrosoreaktion, d. h. Blaufärbung mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure und ebenso nach darauffolgender Uebersättigung mit Alkali (vgl. S. 487). Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden die Nitrosamine zu den sekundären Aminen regeneriert.

c) Tertiäre Amine reagieren entweder nicht mit salpetriger Säure oder unter Abbau.

4. Metaphosphorsäure fällt nur die primären Amine, da nur deren Verbindungen mit Metaphosphorsäure in Wasser schwer löslich (in Weingeist unlöslich) sind. Man schüttelt die ätherische Lösung unter Vermeidung eines Ueberschusses mit der konzentrierten wäßrigen Lösung der Metaphosphorsäure. (Außerdem können noch einige Imide wie Adenin, Guanin und Piperazin gefällt werden.) (Schlömann)[1].

5. Mit Ferrocyankalium geben nur die tertiären Amine schwer lösliche Niederschläge, z. B. $[N(CH_3)_3]_2H_4FeCy_6$. Man tropft in die verdünnte Lösung des Hydrochlorids eine etwa äquivalente Menge wäßriger Ferrocyankaliumlösung, wäscht mit kaltem Wasser bis zur Entfernung von Cl′ aus, dann mit Weingeist und kristallisiert aus letzterem. Beim Umkristallisieren aus Wasser würde eine teilweise Zersetzung unter Bildung von Berlinerblau eintreten (E. Fischer)[2].

6. Primäre aliphatische Amine geben mit Nitroprussidnatrium und Aceton rotviolette Färbung (Rimini)[3], sekundäre und tertiäre nicht (höchstens orangerot).

7. Mit Methylmagnesiumjodid (in Amyläther) entwickeln primäre und sekundäre Amine in der Kälte je 1 Mol. Methan, beim Erhitzen die primären noch ein zweites; tertiäre Amine keines (Sudborough und H. Hibbert)[4].

8. Phenylsulfochlorid bildet bei Gegenwart von Kalilauge mit primären Aminen Sulfonamide, die in Kalilauge löslich sind; die mit den sekundären Basen entstehenden Verbindungen sind in Lauge unlöslich; mit tertiären Aminen findet nach Hinsberg[5]) keine Reaktion statt; nach Vorländer und Nolte[6]) reagiert aber Trimethylamin mit Arylsulfochloriden (vgl. S. 523).

Die Verseifung der Sulfonamide erfolgt am besten so, daß man sie mit der dreifachen Menge eines Gemisches von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser ca. 30 Minuten auf 135 bis 150° erhitzt (Witt und Uerményi)[7].

---

[1]) Schlömann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **26** (1893), 1023.

[2]) E. Fischer, Ann. Chem. **190** (1878) 183; Eisenberg, ebenda **205** (1880) 266.

[3]) Rimini, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 438.

[4]) Sudborough u. Hibbert, Journ. Chem. Soc. London **95** (1909) 477; nach Jahresber. d. Pharm. **1909**, 192.

[5]) Hinsberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **23** (1890) 2962; **33** (1900) 3526.

[6]) Vorländer u. Nolte, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 3212.

[7]) Witt u. Uerményi, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 296.

9. Mit 1,5-Dibrompentan reagieren die drei Arten von Aminen in verschiedener Weise (J. v. Braun)[1]:

a) Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring, ein heterocyclischer Ring oder ein in o-Stellung nicht substituierter Benzolring befindet, mit Dibrompentan tertiäre, durch Destillation leicht rein zu erhaltende Piperidine

$$\underset{\text{Dibrom-pentan}}{(CH_2)_5Br_2} + \underset{\text{Primäres Amin}}{3\,H_2NX} = \underset{\text{Tertiäres Piperidinderivat.}}{(CH_2)_5{>}NX} + 2\,NH_2X{,}BrH$$

Nur, wenn der Benzolkern in o-Stellung zur Amidogruppe einen oder zwei Substituenten trägt, bilden sich Pentamethylendiaminderivate $NH\,.\,(CH_2)_5\,.\,NH\,.\,X$ (Scholtz und Waßermann)[2].

b) Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw. geben mit Dibrompentan ausschließlich quartäre Piperidiniumverbindungen.

$$\underset{\text{Dibrom-pentan}}{(CH_2)_5Br_2} + \underset{\text{Sekundäres Amin}}{2\,HNX_2} = \underset{\text{Quartäres Piperidiniumbromid.}}{(CH_2)_5{>}N(X_2)Br} + X_2NH{,}HBr$$

Bei sekundären aromatischen Basen entstehen daneben kleine Mengen tertiärer Pentamethylendiaminbasen $X_2N(CH_2)_5NX_2$; letztere treten allein auf, wenn der Benzolkern in o-Stellung zum Stickstoff substituiert ist.

c) Tertiäre Amine liefern nur Diammoniumbromide.

$$\underset{\text{Dibrom-pentan}}{(C_2H_5)Br_2} + \underset{\text{Tertiäres Amin}}{2\,NX_3} = \underset{\text{Diammoniumbromid.}}{Br(X_3)N\,.\,(CH_2)_5\,.\,N(X_3)Br}$$

Doch bilden sich die Derivate der aromatischen Basen langsam und die der aliphatischen tertiären Amine sind sehr hygroskopisch, so daß die Reaktion nur zur Charakterisierung tertiärer cyclischer Basen brauchbar scheint.

10. Ueber die Unterscheidung von Basen mit o-Xylylenbromid siehe M. Scholtz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **31** (1898) 1907.

Mikrochemie: Brauchbare Niederschläge geben viele Reagentien: Magnesiumacetat + Natriumphosphat (Behrens)[3], Uranylacetat (Behrens), Salze der Edelmetalle, Kaliumwismutjodid (Bolland)[4] und andere sog. Alkaloidfällungsmittel.

---

[1]) v. Braun, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 2156.

[2]) Scholtz u. Waßermann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **40** (1907) 852.

[3]) Behrens, Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen, Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 269.

[4]) Bolland, Monatshefte f. Chem. **29** 965.

Nachweis primärer, sekundärer und tertiärer Amine nebeneinander.

a) Primäre Amine neben sekundären und tertiären Aminen können durch die Isonitril- und Senfölreaktion, durch die Fällung mit Metaphosphorsäure und etwa noch durch die Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Aceton nachgewiesen werden.

b) Zum Nachweis der sekundären Amine neben den anderen eignet sich besonders die Ueberführung in Nitrosamine.

c) Tertiäre Amine lassen sich durch die Ferrocyankaliumreaktion nachweisen und außerdem auf folgende Weise: Man behandelt das Gemisch der Amine mit überschüssiger ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung, verjagt den Aether und erhitzt den Rückstand auf 200—280°, wobei reines tertiäres Amin überdestilliert. Aus dem Rückstand lassen sich die primären oder sekundären Amine mit Natronlauge frei machen (H. Hibbert und A. Wise)[1].

d) „Etwa 0,1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) wird mit 5 ccm 5%iger Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man 1½ Mol.-Gew. fein verteilten Anthrachinonsulfochlorids[2]) ein, sorgt durch Verreiben mit einem Glasstab für möglichst gleichmäßige Verteilung des sich leicht zusammenballenden Chlorids in der Flüssigkeit und schüttelt dann 2—3 Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ein Teil (etwa 0,05 g) des direkt oder durch Kristallisation erhaltenen Produktes wird, eventuell noch feucht, in der eben zureichenden Menge heißen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit ½ ccm 25%iger Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein sekundäres Amin zur Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusatz von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfamid zum Teil kristallinisch ausgefällt.

---

[1]) H. Hibbert u. A. Wise, Journ. Chem. Soc. London **101** (1912) 344; Chem. Zentralbl. **1912** I, 1502.

[2]) Am besten erhalten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser.

Liegt ein primäres Amin zugrunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbrot"[1]) (Hinsberg)[2]).

Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen (Hinsberg)[3]).

Man schüttelt die Amine mit Kalilauge und Phenylsulfochlorid (1½—2fache theoretische Menge). Wenn nach 2—3 Minuten langem Schütteln die größte Menge des Sulfochlorids verschwunden ist, erwärmt man, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist. (Die Reaktion der Flüssigkeit muß stets alkalisch bleiben.) Eventuell muß man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schütteln. Ist die vorhandene tertiäre Base flüchtig, so kann sie nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert ist (die einfachsten Phenylsulfonamide, z. B. $C_6H_5SO_2N(C_2H_5)_2$, sind ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig). Im Rückstand trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schließlich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Ist die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig, so wird das Reaktionsprodukt zunächst ausgeäthert und in dem ätherischen Extrakt die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Aether extrahierte alkalische Flüssigkeit läßt nach dem Ansäuren mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Die Hinsbergsche Methode versagt in dieser Form bei einer Anzahl von Basen, so besonders bei fetten und hydrocyclischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an.

Trennung der Amine von Ammoniak nach M. François[4]).

Beruht darauf, daß die Amine im Gegensatz zu Ammoniak sich nicht mit Quecksilberoxyd verbinden. Man leitet entweder die Gase

[1]) Zuweilen tritt beim Erwärmen der primären und sekundären Anthrachinonsulfamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrote Färbung auf, welche indes beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört.

[2]) Hinsberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 3526.

[3]) Hinsberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **23** (1890) 2962, vgl. hiezu Hinsberg u. Keßler, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **38** (1905) 906.

[4]) M. François, Compt. rend. **144** (1907) 857; Chem. Zentralbl. **1907** I, 1511. — Eine nicht quantitative, aber für manche Fälle ausreichende Trennung des Am-

über eine sehr lange Schicht von gekörntem gelbem Quecksilberoxyd oder man schüttelt die wäßrige Lösung eine Stunde lang mit überschüssigem Quecksilberoxyd, gießt die Flüssigkeit durch ein Filter ab und wäscht das Quecksilberoxyd mit etwas Wasser nach. Das Filtrat wird mit gleichen Raumteilen von etwas Natronlauge und gesättigter Sodalösung versetzt, nochmals eine Stunde mit Quecksilberoxyd geschüttelt und ohne nochmaliges Auswaschen filtriert. Das erstere Verfahren liefert die Amine völlig frei von Ammoniak, das letztere mit 0,2 %.

Monamine.

Uebersicht über die wichtigeren aliphatischen Monamine.

Name	Formel	Siedepunkt	Spez. Gew.
Methylamin	$NH_2 . CH_3$	− 6,7°	0,699 (− 10,8°)
Dimethylamin	$NH . (CH_3)_2$	+ 7,2°	0,6865 (− 5,8°)
Trimethylamin	$N(CH_3)_3$	+ 3,5°	0.662 (− 5,2°)
Aethylamin	$NH_2 . C_2H_5$	+ 16,5°	0,6994 (8°)
Diäthylamin	$NH . (C_2H_5)_2$	+ 55,5°	0,7116 (15°)
Triäthylamin	$N(C_2H_5)_3$	+ 89°	0,7331 (15°)
n-Propylamin	$NH_2 . C_3H_7$	+ 49,7°	0,7222 (15°)
Isopropylamin		+ 31,5°; 33—34°	0,690 (18°)
n-Butylamin	$NH_2 . C_4H_9$	+ 77,8°; 75,5° (740 mm)	0,742 (15°)
Isobutylamin		+ 68—69°	0,7345 (15°)
Isoamylamin	$NH_2 . C_5H_{11}$	+ 95°	0,7462 (17,5°)
n-Hexylamin	$NH_2 . C_6H_{13}$	+ 129°	0,768 (17°)
n-Octylamin	$NH_2 . C_8H_{17}$	+ 185—187°	—
Allylamin	$NH_2 . C_3H_5$	+ 53,3°	0,7688 (15°)
Diallylamin	$NH . (C_3H_5)_2$	+ 111°	—
Triallylamin	$N(C_3H_5)_3$	+ 150—151°; 155°	0,8094 (14,3°)

Methylamin $CH_5N = CH_3NH_2$. In *Mercurialis perennis* und *annua*, Holz- und Schlempedestillat, Heringslake.

Ammoniakalisch riechendes, leicht entzündliches, mit gelber Flamme verbrennendes Gas. Durch Abkühlung verflüssigt siedet Methylamin bei − 6,7°. Spez. Gew. 0,699 (− 10,8°). Ein Raumteil Wasser löst bei 12,5° 1150, bei 25° 959 Raumteile Methylamin zu alkalisch reagierender Lösung, die sich in vieler Beziehung wie Salmiakgeist verhält, z. B. in der Nebelbildung mit Salzsäure und gegen

moniaks von den Aminen erzielt man dadurch, daß man mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht. Die Chlorhydrate der Amine gehen in Lösung, Chlorammonium bleibt zum größten Teil ungelöst.

Schwermetalle. Sie löst jedoch Kadmiumhydroxyd sowie frisch gefälltes Kobalt- und Nickelhydroxydul im Ueberschuß nicht auf (Unterschied von Ammoniak). Mit Jod entsteht ein roter Niederschlag $CH_3N_2J_2$. Mit Neßlers Reagens tritt ein im Ueberschuß des Reagens unlöslicher Niederschlag ein (Unterschied von Dimethyl- und Trimethylamin, Delépine)[1]). Mit Magnesiumacetat und Natriumphosphat (Behrens)[2]) entsteht das der Ammoniakverbindung analoge Doppelsalz $(NH_3CH_3)MgPO_4 + 6H_2O$.

Pikrat $C_7H_8N_4O_7 = CH_3NH_2 . C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Blättchen mit gerader Auslöschung. Smp. 215° (207°). Löslich in 75 Teilen Wasser.

Pikrolonat $C_{11}H_{13}N_5O_5 = CH_3NH_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Blaßgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt 244°. Löslich in 1073 Teilen kaltem und 369 Teilen kochendem Wasser, 4717 Teilen kaltem und 133 Teilen siedendem Weingeist.

Chloroplatinat $(CH_3NH_3)_2 . PtCl_6$. Gelbe hexagonale Tafeln mit gerader Auslöschung. Smp. 224°. Löslich in etwa 50 Teilen Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Chloroaurat $CH_3NH_3 . AuCl_4 + H_2O$. Nadeln leicht in Wasser, sehr schwer in Weingeist löslich.

Mikrochemie: Außer dem Pikrat, dem Pikrolonat und der Platinchloridverbindung können noch Verwendung finden: 1. Das Natriumbromoaurat: Entsteht auf Zusatz einer Mischung von Natriumbromid und Goldchlorid: Gelblich- bis dunkelrote Rechtecke und sechsseitige Tafeln mit gerader Auslöschung (Bolland)[3]). 2. Das Natriumbromoplatinat. Entsteht analog. Rote lebhaft polarisierende, sechsseitige rhombische Platten und Prismen mit gerader Auslöschung (Bolland)[3]).

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$. In Heringslake und faulendem Fleisch. Gas mit ähnlichen Eigenschaften wie das Monomethylamin. Sdp. + 7,2°. Spez. Gew. 0,6865 (− 5,8°).

Mit Brom entsteht ein gelber flockiger Niederschlag $N(CH_3)_2Br_3 + 2H_2O$, mit Jodjodkalium und darauffolgendem Zusatz von Natronlauge Joddimethylamin $N(CH_3)_2J$ als schwefelgelber unbeständiger Niederschlag.

Das Chlorhydrat des Dimethylamins ist leicht in Chloroform

---

[1]) Delépine, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 325.

[2]) Behrens, l. c.

[3]) Bolland, Monatshefte f. Chem. 29 965.

löslich (Unterschied von Chlorammonium und Methylaminhydrochlorid).

Pikrat $C_8H_{10}N_4O_7 = (CH_3)_2NH \cdot C_6H_3N_3O_7$. Glänzende langgestreckte gelbe Tafeln. Smp. 155—156°. In 155 Teilen Wasser löslich.

Pikrolonat $C_{12}H_{15}N_5O_5 = (CH_3)_2NH \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Hellgelbe feine Nadeln. Zersetzungspunkt 222° (bei langsamem Erhitzen). Löslich in 764 Teilen kaltem und 33 Teilen siedendem Wasser, in 853 Teilen kaltem und 38 Teilen heißem Weingeist.

Chloroplatinat $[(CH_3)_2NH_2]_2 \cdot PtCl_6$. Sechsseitige Platten, Sargdeckel- oder X-Formen mit gerader Auslöschung. Smp. 206°.

Chloroaurat $(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot AuCl_4$. Gelbe Nadeln. Smp. 202°. Nicht schwer in Wasser löslich.

Mikrochemie: Außer dem Pikrat, dem Pikrolonat und der Platinchloridverbindung können noch Verwendung finden: das Silikowolframat: Glasglitzernde dicke Platten, kurze Prismen und Rhomboide, spitzer Winkel 71° (Bolland)[1] und das Natriumbromoaurat (siehe Methylamin): Blutrote lange Stäbchen und Rhomboide bis 500 μ lang mit gerader Auslöschung, spitzer Winkel 57° (Bolland).

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$. Zersetzungsprodukt von Cholin und Betain; in Heringslake, selten im Pflanzenreich. Gas, das nach Ammoniak und Heringslake riecht. Leicht zu einer Flüssigkeit verdichtbar, die bei + 3,5° siedet. Leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich, auch in Weingeist und Aether.

Mit Jodjodkalium entsteht das Perjodid $(CH_3)_3NHJ \cdot J_4$ (siehe den mikrochemischen Nachweis).

Durch Eingießen von Trimethylamin in weingeistige Jodlösung erhält man $N(CH_3)_3J_2$ als gelben Niederschlag, der mit Wasser in das Hydrojodid übergeht.

Mit Brom in ätherischer Lösung entstehen gelbe Nadeln von $(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot Br$.

Das Hydrochlorid ist in Chloroform löslich (Unterschied von Ammoniak und Methylamin).

Pikrat $C_9H_{12}N_4O_7 = (CH_3)_3N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe kleine Prismen und Nadeln. Smp. 216°. Löslich in 77 Teilen Wasser.

Pikrolonat $C_{13}H_{17}N_5O_5 = (CH_3)_3N \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Hellgelbe rhombische Täfelchen. Zersetzungspunkt 250—252°. Löslich in 1121 Teilen kaltem und 166 Teilen siedendem Wasser, in 794 Teilen kaltem und 223 Teilen heißem Weingeist.

---

[1]) Bolland, Monatsh. f. Chem. **29** 965.

Chloroplatinat $[(CH_3)_3NH]_2 . PtCl_6$. Orangerote reguläre Kristalle (bei Ausscheidung aus erkaltender konzentrierter wäßriger Lösung). Zersetzungspunkt 242—243 °. Löslich in 3400 Teilen kochendem absolutem Alkohol.

Chloroaurat $(CH_3)_3NH . AuCl_4$. Gelbe monokline Kristalle. Smp. ca. 250 °. Sehr schwer in kaltem Wasser und Weingeist löslich, leicht in den heißen Flüssigkeiten.

Mikrochemie: Außer den oben genannten Verbindungen besonders dem des Goldchlorids noch das Natriumbromoaurat (siehe Methylamin): Purpurrote Nadeln, oft dreistrahlige Sterne bildend, manchmal Tafeln und Blätter (Bolland)[1]) und das Jodtrimethylammoniumtetrajodid $(CH_3)_3NHJ . J_4$ (Denigès)[2]): Einen Tropfen der verdünnten mit ein wenig Salzsäure versetzten Flüssigkeit mischt man auf dem Objektträger mit 1 Tropfen Jodlösung (in 150 ccm Wasser 8 g Jodkalium, 6 g Jod). Nach vorsichtigem Kratzen mit spitzem Glasstab erscheinen nach einiger Zeit jodfarbige glänzende Kristalle: Mikroskopische Oktaeder oder sternförmige Gruppen oder Tafeln. Empfindlichkeit bis 0,5 g im Liter (bei Temperaturen unter 15 °). Bei noch verdünnteren Lösungen dampft man erst nach Zusatz von Salzsäure auf dem Objektträger ein.

Nachweis des Trimethylamins nach D. Vorländer und O. Nolte[3]).

Man bringt zu der wäßrigen Lösung des Trimethylamins unter Umschütteln und anfangs unter Kühlung in Eiswasser tropfenweise Benzolsulfochlorid, bis die Lösung schwach sauer oder nahezu neutral reagiert und ein kleiner Ueberschuß von Sulfochlorid vorhanden ist. Nachdem man die Lösung zur Entfernung von Benzolsulfochlorid oder etwa vorhandenen Sulfamiden mit Aether ausgeschüttelt hat, säuert man an und setzt Platinchloridlösung hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Phenylsulfurylammoniumplatinchlorids $[C_6H_5SO_2N(CH_3)_3]_2PtCl_6$ als hellgelber kristallinischer Niederschlag. Nach halbstündigem Verweilen in Eis wird das Platinsalz abfiltriert, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert, um mitausgefallenes Trimethylamin-platinchlorid zu entfernen. Geht noch mit 5 ccm einer 0,8 %igen Lösung

---

[1]) Bolland, l. c. siehe S. 522, Anm. 1.

[2]) Denigès, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **51** (1912) 314.

[3]) Vorländer u. Nolte, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 3212.

von Trimethylamin. Bei Anwesenheit von Weingeist ist die Ausbeute besser.

Das ausgefallene Chloroplatinat bildet doppeltbrechende Täfelchen oder kleine tafelförmige Prismen, die sich oft zu sägeförmigen Wachstumsformen vereinigen. Schmilzt, wenn mäßig rasch erhitzt, unter Aufschäumen bei 215—220°. In kaltem Wasser fast, in Weingeist völlig unlöslich.

Trennung der drei Methylamine und des Ammoniaks nach Bertheaume und François[1]).

Man löst mit salzsäurehaltigem Wasser, mischt mit Quarzsand und zieht die über Schwefelsäure getrocknete Masse mit heißem Chloroform aus. Die Chloroformlösung dampft man zur Trockene, löst den Rückstand (Chlorhydrate des Di- und Trimethylamins) in der 2000fachen Menge Wasser und setzt auf 100 ccm dieser auf 0° abgekühlten Lösung mindestens 30 ccm einer zuvor ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 12,7 g Jod 15 g Jodkalium zu 100 ccm Wasser hinzu. Es scheidet sich ein Perjodid des Trimethylamins ab. Nach einstündigem Stehen bei 0° saugt man die abgeschiedenen Kristalle über Glaswolle ab und wäscht sie mit 3—4 ccm eines Gemisches aus einem Teil der Jodjodkaliumlösung und 3 Teilen Wasser nach. Im Filtrat von Jodidniederschlag befindet sich das Dimethylamin. Zur Abscheidung der Basen behandelt man Niederschlag und Filtrat in gleicher Weise. Man versetzt mit einer Lösung von Natriumsulfit und destilliert nach Zusatz überschüssiger Natronlauge.

Im Chloroform unlöslich: die Chlorhydrate des Ammoniaks und des Monomethylamins. Man zieht mit heißem Wasser aus, destilliert nach Zusatz von Natronlauge und behandelt das Destillat nach François (siehe S. 519).

Chitosamin (d-Glykosamin)

$$C_6H_{13}NO_5 = CH_2OH . (CHOH)_3 . CH(NH_2) . CHO.$$

Spaltungsprodukt von Glykoproteiden, Serumalbumin und Chitin.

Feine Nädelchen (aus Methylalkohol). Smp. 110° (unter Zersetzung). Sehr leicht löslich (mit alkalischer Reaktion) in Wasser, in 38 Teilen heißem Methylalkohol, schwer in Aethylalkohol, nicht in Aether.

---

[1]) Bertheaume, Compt. rend. **150** (1910) 1251; Chem. Zentralbl. **1910** II, 246; François, siehe S. 519, Anm. 4.

Rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 47,08^0$ (in ca. 1%iger wäßriger Lösung).

Leicht zersetzlich, besonders durch Alkalien. Reduziert alkalische Kupferlösung. Gibt mit Salpetersäure oxydiert Norisozuckersäure, deren Cinchoninsalz (Prismen oder Nädelchen, Smp. 207—208 °) gut kristallisiert.

Mit Kaliumjodomerkurat entsteht ein fein kristallinischer Niederschlag. Fällt nicht mit Bleiacetat und Bleiessig, doch mit ammoniakalischem Bleiessig.

Verbindung mit Phenylisocyanat $C_{13}H_{16}N_2O_5$. Entsteht bei Gegenwart von Alkali. Rhombische Kristalle (aus verdünnter Essigsäure). Smp. 110 °.

p-Nitrophenylhydrazon-hydrochlorid

$$C_{12}H_{18}O_6N_4 . HCl = C_6H_{13}NO_4 : N . NH . C_6H_4NO_2 . HCl.$$

Mikroskopische Kristallnadeln. Smp. 210 ° (unter Zersetzung), Dunkelfärbung von 202 ° an. Schwer in Weingeist löslich.

Zur Darstellung läßt man eine Lösung von 2,15 g Chitosaminhydrochlorid in 10 ccm Wasser mit einer Lösung von 1,53 g p-Nitrophenylhydrazin in 50 ccm absolutem Alkohol zwei Tage stehen, dampft dann im Vakuum ein und rührt mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Aether den Rückstand durch, bis er hellgelb geworden. Man löst in möglichst wenig heißem Wasser, fügt die 20fache Menge absoluten Alkohol hinzu, kocht mit Knochenkohle und engt unterhalb 40 ° ein.

Quaternäre Ammoniumbasen.

Starke Basen, die Kohlensäure und, da meist hygroskopisch, auch Wasser aus der Luft anziehen. In ihrem chemischen Verhalten entsprechen sie den Aetzalkalien. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig. Tetraäthylammoniumhydroxyd und sein Jodid zerfallen z. B. beim Erhitzen folgendermaßen:

$$N(C_2H_5)_4 . OH = N . (C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O$$

Tetraäthylammoniumhydroxyd — Triäthylamin — Aethylen.

$$N(C_2H_5)_4J = N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J$$

Tetraäthylammoniumjodid — Triäthylamin — Aethyljodid.

Mit Jod geben die Jodide unlösliche Perjodide, die freien Basen geben unter anderem schwer lösliche Verbindungen mit Platinchlorid und besonders auch mit Ferrocyanwasserstoffsäure (Ferrocyankalium + Salzsäure). Letztere sind auch mikrochemisch brauchbar.

Die freien Basen sind in Aether unlöslich und lassen sich nicht ausäthern.

Tetramethylammoniumhydroxyd

$$C_4H_{13}NO + H_2O = N(CH_3)_4OH + H_2O.$$

Kristallinische hygroskopische Masse, leicht in Wasser löslich.

Mikrochemie: Versetzt man das Hydrochlorid mit Platinchlorid, so entstehen isotrope Oktaeder (Behrens)[1]; setzt man der nach Zusatz von Ferrocyankalium zur Siedehitze erwärmten Lösung ein Tröpfchen verdünnte Salzsäure zu, so bilden sich Rauten und Sechsecke.

Tetraäthylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}NO + 4\,H_2O$. Hygroskopische Nadeln. Smp. 49—50°.

Mikrochemie: Die Verbindung mit Platinchlorid (siehe oben): Polarisierende Pseudooktaeder (rhombische Pyramiden), mit Ferrocyanwasserstoff: quadratische Plättchen (Behrens).

Cholin (Amanitin, Sinkalin, Bilineurin, Oxäthyltrimethylammoniumhydroxyd) $C_5H_{15}NO_2 = N \begin{cases} CH_2 . CH_2OH \\ \equiv (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}$.

Sehr verbreitet im Pflanzen- und Tierreich, besonders als Zersetzungsprodukt des Lecithins (siehe dieses S. 423).

Hygroskopische sirupartige Masse, die stark alkalisch reagiert und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Kaum giftig. Die konzentrierte wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Trimethylamin und Glykol:

$$\underset{\text{Cholin}}{N(C_2H_4OH)(CH_3)_3 . OH} = \underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH_3)_3} + \underset{\text{Glykol.}}{C_2H_4(OH)_2}$$

Oxydation führt je nach den Bedingungen zu dem giftigen Pseudomuskarin $C_5H_{15}NO_3$ oder zu dem ungiftigen Betain $C_5H_{13}NO_3$. Durch Abspaltung von Wasser kann sich das giftige Neurin (siehe S. 529) bilden.

Die freie Base oder das Chlorhydrat geben mit einer großen Anzahl von Körpern in wäßriger oder eventuell weingeistiger Lösung Fällungen: Mit Jodjodkalium auch in alkalischer Lösung (braunkörnig, Empfindlichkeit 1 : 2000000), Phosphorwolframsäure (weiß, beim Kochen kristallinisch, Empfindlichkeit 1 : 3300), Kadmiumchlorid (weiße Nadeln, Empfindlichkeit 1 : 5000), Sublimat (in wäßriger Lösung,

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 273.

Empfindlichkeit 1:3300, in weingeistiger 1:2000000), Goldchlorid und verschiedene andere.

Durch Gerbsäure wird Cholin nicht gefällt. Auch das Pikrat und das Pikrolonat sind in Wasser leicht löslich.

Chloroplatinat $(C_5H_{14}NO)_2PtCl_6$. Aus wäßriger Lösung orangegelbe monokline Tafeln oder Prismen, aus wäßrig-weingeistiger Lösung reguläre Würfel oder Oktaeder oder Kombinationen von beiden. Löslich in 5,8 Teilen Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chloroaurat $C_5H_{14}NO \cdot AuCl_4$. Gelbe Nadeln. Smp. 244—245°.

Löslich in 80 Teilen Wasser von 17,5°, leichter in heißem; auch in heißem Weingeist gut löslich.

Cholinchlorid-Quecksilberchlorid $C_5H_{14}NOCl \cdot 6\,HgCl_2$. Säulenförmige Kristalle mit schiefer Auslöschung, oft in kreuz- oder sternförmigen Gruppierungen. Löslich in 66 Teilen Wasser von 19,5°, sehr schwer in Weingeist.

Cholinchlorid-Zinkchlorid $(C_5H_{14}NOCl)_2 \cdot ZnCl_2$. Aus weingeistiger Lösung des Cholinchlorids mit weingeistiger Zinkchloridlösung. Kleine farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem Weingeist.

Reaktionen:

1. Man erhitzt mit stark konzentrierter Kalilauge. Es tritt der Geruch nach Trimethylamin auf. (Empfindlichkeit 1/2000000 g Trimethylamin.)

2. Dampft man eine verdünnte Cholinperchloratlösung (ca. 0,1 in 50 ccm Wasser) unter Zusatz von 2 ccm reiner 65%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad ein und löst den Rückstand in wenig heißem Wasser, so kristallisiert nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Ueberchlorsäure das Perchlorat des Cholinsalpetersäureesters in atlasglänzenden großen Blättern $= C_3H_9N(ClO_4) \cdot CH_2 \cdot CH_2ONO_2$. Nitratocholinperchlorat löst sich in ca. 160 Teilen Wasser von 15° (K. A. Hofmann und Höbold)[1].

3. Erwärmt man Cholinchlorid 2—3 Stunden mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbad, so fällt Platinchlorid aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts das schwer lösliche Chloroplatinat des Benzoylcholins (Smp. 206°).

4. Dampft man Cholin bei Gegenwart von Salzsäure mit einer gesättigten Lösung von Alloxan auf dem Wasserbad ein, so tritt eine schön rotviolette Farbe auf, die nach Zusatz von Alkalien tiefblau

[1]) K. A. Hofmann u. Höbold, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 44 (1911) 1767.

wird. Eiweißkörper sind vorher zu entfernen, da sie dieselbe Reaktion geben.

Mikrochemie: 1. Löst man die aus Wasser-Weingeist erhaltenen regulären Formen der Platinchloridverbindung (siehe oben) in Wasser oder läßt sie mit Alkohol befeuchtet an der Luft zerfließen, so erhält man beim Abdampfen oder Eindunsten das monokline Salz, das Doppeltbrechung unter dem Polarisationsmikroskop zeigt. Das monokline Salz wird durch Kristallisieren aus einer Mischung gleicher Volumina von absolutem Alkohol und Wasser wieder in das reguläre Salz zurückverwandelt (Kauffmann und Vorländer)[1]. Tetramethylammonium und Neurin zeigen diese Reaktion nicht.

2. Löst man die Platinchloridverbindung in 15%igem Weingeist, filtriert und läßt bei 40° verdunsten, so geht der Rückstand auf Zusatz von Jodjodkalium (2 g Jod, 6 g Jodkalium in 100 ccm Wasser) in lange glatte dunkelbraune, dichroitische und doppeltbrechende Kristalle (vermutlich Cholinperjodid) über (Rosenheim)[2].

Aehnlich ist die ebenfalls auf der Gegenwart von Cholin beruhende (auch mit Sperma eintretende) sog. Sperminreaktion von Florence[3]. Der Rückstand der wäßrigen Lösung (ohne Platinchlorid) bildet mit dem Jodreagens stäbchenförmige dunkle Kristalle, die nach einiger Zeit wieder verschwinden und dann wieder auftreten, wenn man das eingetrocknete Präparat nochmals mit dem Reagens versetzt.

Nachweis des Cholins neben anderen Verbindungen (Schulze)[4].

Man dampft die mit Salzsäure[5]) versetzte wäßrige Lösung zur Trockene ein; den Rückstand zieht man mit Weingeist aus und fällt aus der weingeistigen Lösung mit weingeistiger Sublimatlösung die Quecksilberchloridverbindung des Cholinchlorids (siehe oben). Diese

[1]) M. Kauffmann u. Vorländer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 2735.

[2]) Rosenheim, nach Chem. Zentralbl. **1906** I, 285; Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 274.

[3]) Florence, Chem. Zentralbl. **1897** II, 1161; siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 341.

[4]) Schulze, Landwirtsch. Versuchsstat. **59** (1904) 344; Zeitschr. f. physiol. Chem. **60** (1909) 155.

[5]) Zusatz von Salzsäure ist nötig, weil freies Cholin sich bei erhöhter Temperatur leicht zersetzt.

filtriert man ab, löst sie nach Auswaschen mit Weingeist in heißem Wasser und zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber, welches das Cholinchlorid enthält, wird eingedampft und der Rückstand zu den Reaktionen verwendet.

Nachweis des Cholins neben Stachydrin und anderen Betainen.

Die Gegenwart von Cholin neben Betainen kann dadurch erkannt werden, daß seine Verbindung mit Phosphorwolframsäure in Sodalösung nur unvollkommen löslich ist.

Trennung von Cholin und Betain siehe S. 642.

Neurin (Vinyltrimethylammoniumhydroxyd)

$$C_5H_{13}NO = N \begin{cases} C_2H_3 \\ (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}.$$

In einzelnen Organen.

Ist ein Ptomain (entsteht bei Fäulnis von Fleisch); sehr giftig. Hygroskopische Masse. Beim Sieden der konzentrierten Lösung entweicht Trimethylamin.

Niederschläge entstehen unter anderem mit Jodjodkalium (braun, amorph), Quecksilberchlorid (weiß, körnig), Phosphormolybdänsäure (weiß, kristallinisch), Tannin und Pikrolonsäure (letztere beide zum Unterschied von Cholin, das außerdem im Gegensatz zu Neurin durch Phosphorwolframsäure gefällt wird).

Pikrat $C_{11}H_{16}N_4O_8 = C_5H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe federbartartig gruppierte Nadeln. Smp. 263°.

Chloroplatinat $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$. Oktaeder. Smp. 213—214°. Schwer in kaltem Wasser löslich.

Chloroaurat $C_5H_{12}NAuCl_4$. Gelbe Nadeln. Smp. 230°. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Mikrochemie: Zum Nachweis des Neurins ist nach K. A. Hofmann und Höbold[1]) besonders das auf Zusatz von Ueberchlorsäure entstehende Perchlorat geeignet. Dickprismatische, optisch-zweiachsige, rhombische Kristalle, meist knochenförmig abgerundet und zu skelettartigen Gebilden verwachsen. Löslich in ca. 20 Teilen Wasser von 14,5°.

Neuridin $C_5H_{15}N_2OH$? Im frischen Hirn und faulenden Fleisch u. dgl. Unangenehm riechende, ungiftige, gelatinöse Masse, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird beim

---

[1]) Hofmann u. Höbold, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 44 (1911) 1767.

Kochen mit Natronlauge unter Entstehung von Di- und Trimethylamin zersetzt. Gibt Niederschläge unter anderem mit Pikrinsäure (Goldchlorid und Platinchlorid siehe unten), ferner mit Phosphormolybdänsäure (weiß, kristallinisch, durch Ueberschuß des Fällungsmittels in Lösung zu bringen), Phosphorwolframsäure (weißer, amorpher Niederschlag, löslich im Ueberschuß des Reagens). Tannin, Jodjodkalium, Sublimat (in wäßriger Lösung) und Jodkaliumquecksilberjodid fällen nicht.

Neuridinchlorid $C_5H_{14}N_2 . 2HCl$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Pikrat $C_{17}H_{20}N_8O_{14} = C_5H_{14}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, sehr schwer in Wasser lösliche Nadeln. Zersetzung bei 250°.

Chloroplatinat $C_5H_{16}N_2 . PtCl_6$. Nadeln, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich.

Chloroaurat $C_5H_{16}N_2 . 2AuCl_4$. Hellgelbe Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Nachweis von Neurin und Neuridin neben anderen Verbindungen nach Brieger-Bauer.

Das zerkleinerte Untersuchungsmaterial (z. B. Wurst oder Fleisch) wird auf dem Wasserbad mit schwach salzsäurehaltigem Wasser erwärmt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und der Auszug nach dem Filtrieren mit weingeistiger Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Niederschlag, der Neurin und Neuridin enthält, wird mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelquecksilber Abfiltrierte wird (wohl nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs) mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit einem Ueberschuß von Phosphormolybdänsäure versetzt. Der Niederschlag enthält das Neurin, das Filtrat das Neuridin.

Niederschlag und Filtrat werden in gleicher Weise weiterbehandelt. Man erwärmt zur Abscheidung der Phosphormolybdänsäure mit Bleiacetat auf dem Wasserbad, entfernt aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei. Das Filtrat vom Schwefelblei wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand zur Aufnahme der Chloride mit Weingeist ausgezogen.

Muskarin (Oxycholin) $C_5H_{15}NO_3 = N \begin{cases} C_2H_3(OH)_2 \\ (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}$. Im Fliegenpilz (*Agaricus muscarius*) und anderen giftigen Pilzen, in faulem Dorsch-

fleisch und wohl auch gelegentlich als Zersetzungsprodukt cholinhaltigen Materials.

Kristallinische, leicht zerfließende alkalische Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Chloroform, nicht in Aether. Sehr giftig. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali unter Entstehung von Trimethylamin.

Chloroplatinat $(C_5H_{14}NO_2)_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangegelbe Oktaeder oder Nadeln. Schwer in Wasser löslich.

Chloroaurat $C_5H_{14}NO_2 . AuCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Schwer in Wasser löslich.

Da Identitätsreaktionen für das Muskarin fehlen, so sind am besten noch physiologische Versuche zu seiner Identifizierung heranzuziehen [1]).

Trennung des Muskarins vom Cholin.

a) Die Lösung der Chloride wird fraktioniert mit Goldchlorid versetzt. Zuerst fällt das Chloroaurat des Cholins, aus dem Filtrat davon das des Muskarins.

b) Man stellt die Chloroplatinate her, indem man nach Zusatz von Platinchlorid langsam eindunsten läßt. Die großen Kristalle der Cholinverbindung können mechanisch z. B. durch Auslesen von den kleineren Oktaedern und Nadeln der Muskarinverbindung getrennt werden. Um aus letzterer das Muskarinchlorid zu gewinnen, dampft man es mit überschüssiger Chlorkaliumlösung zur Trockene (zur Abscheidung des Platins als Kaliumverbindung) und zieht mit Weingeist aus.

Isolierung des Muskarins bei Gegenwart anderer Verbindungen.

Das Untersuchungsmaterial wird mit schwach angesäuertem Weingeist ausgezogen, der Weingeist entfernt und die geklärte wäßrige Lösung mit geringem Ueberschuß von Bleiacetat und Ammoniak versetzt. Aus dem durch Schwefelsäure entbleiten Filtrat wird das Muskarin durch Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt (das Fällungsmittel soll mit Quecksilberjodid gesättigt sein) [2]). Der Niederschlag

---

[1]) Muskarin bewirkt am Froschherzen diastolischen Stillstand. Näheres siehe H. Fühner, Nachweis und Bestimmung von Giften auf biologischem Wege (Berlin 1911 bei Urban u. Schwarzenberg).

[2]) Eine weitere Menge des Niederschlags kann man gewinnen, wenn man in das Filtrat nach schwacher Alkalisierung mit Barytwasser Schwefelwasserstoff einleitet, das Filtrat vom Quecksilbersulfid mit Bleiessig vom Jod befreit, das

wird nach Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser mit genügend Bariumhydroxyd zerrieben und nach Verteilung in Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrat entfernt man durch Schwefelsäure das Barium, dann durch feuchtes Chlorsilber das Jod und hat nun eine Lösung, die nur noch die Chloride des Muskarins und des Cholins enthält. Ueber deren Trennung siehe oben.

Diamine.

Die Diamine verhalten sich im allgemeinen wie die Monamine. Insbesondere ist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure ein ganz analoges. Einzelne primäre Diamine geben mit Wasser Hydrate, die unzersetzt destillieren.

Trennung der Diamine von anderen Verbindungen.

a) Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entstehen in wäßriger Lösung Dibenzoylderivate, die in Wasser unlöslich sind und leicht kristallisieren. Man kann zu diesem Zweck den erhaltenen Niederschlag in wenig Weingeist lösen und die Lösung in viel Wasser gießen. Die erst milchig getrübte Flüssigkeit scheidet nach einigem Stehen das kristallisierte Dibenzoylderivat aus. Gleichzeitig werden sie von Benzamid und anderen N-haltigen Körpern befreit (v. Udranszky und Baumann)[1].

b) Mit Phenylisocyanat (A. Loewy und C. Neuberg)[2]. Die Lösung oder Suspension des Amins in absolut trockenem Aether wird mit der ätherischen Lösung des Phenylisocyanats versetzt. Die Harnstoffverbindung bei Tetramethylendiamin, z. B. der Körper

$$C_6H_5HN\,.\,CONH\,.\,(CH_2)_4\,.\,NHCONH\,.\,C_6H_5,$$

scheidet sich oft sofort ab, manchmal erst nach einiger Zeit, und wird mit Aether gewaschen.

Aethylendiamin $C_2H_8N_2 + H_2O = NH_2.(C_2H_4).NH_2 + H_2O$.

Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei $+10^0$ schmilzt. Sdp. des Hydrats 118^0, der wasserfreien Base $116{,}5^0$. Spez. Gew. 0,970 (15^0). Leicht löslich in Wasser. Mischt sich mit Benzol und Aether nicht und kann aus wäßriger Lösung nicht ausgeäthert werden.

Blei wieder durch Schwefelsäure entfernt und die konzentrierte Flüssigkeit nochmals mit Quecksilberjodid-Jodkalium behandelt.

[1]) v. Udranszky u. Baumann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **21** (1888) 2744.

[2]) Loewy u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43** 355.

Pikrat $C_{14}H_{14}N_8O_{14} = C_2H_8N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$. Schwer in Wasser lösliche Blättchen. Smp. (unter Zersetzung) 233—235°.

Chloroplatinat $C_2H_4(NH_3)_2PtCl_6$. Dicke rhombische Kriställchen. Schwer in Wasser löslich.

Mikrochemie: Setzt man zu der Lösung von Phenanthrenchinon in Aethylendiamin konzentrierte Salzsäure, so scheiden sich nach vorherigem Farbenumschlag von Gelb in Schwärzlichgrün graue Blättchen eines Pyrazinchlorhydrats ab, Rauten mit einem spitzen Winkel von 80°, daneben Sechsecke und Rechtecke, dichroitisch von Graulichgelb bis Schwarz. Hat man nicht die freie Base, sondern das Chlorhydrat, so dampft man mit Phenanthrenchinon und Essigsäure ab, fügt kurz vor dem Eintrocknen Natronlauge zu, dampft abermals bis zum beginnenden Eintrocknen ab und löst schließlich in konzentrierter Salzsäure. Hat man von letzterer zuviel zugesetzt, so kann die Kristallbildung durch einen kleinen Zusatz von Wasser eingeleitet werden (Behrens)[1].

Putreszin (Tetramethylendiamin) $C_4H_{12}N_2 = NH_2 . (CH_2)_4 . NH_2$. Ungiftiges Ptomain. Farblose piperidinähnlich riechende Kristallmasse. Smp. 23—24°. Sdp. 158—160°. Leicht in Wasser löslich. Nimmt leicht Kohlensäure auf. Gibt Niederschläge unter anderem mit Phosphorwolframsäure (weiß, amorph im Ueberschuß der Säure löslich), Phosphormolybdänsäure (gelb, amorph), Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid (erst amorph, dann kristallinisch).

Trockene Destillation des Hydrochlorids liefert unter anderem Pyrrolidin.

Pikrat $C_{16}H_{18}N_8O_{14} = C_4H_{12}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$. Grüngelbe Nadeln. Zersetzung bei 250°. Sehr schwer in Wasser löslich.

Pikrolonat $C_{24}H_{28}N_{10}O_{10} = C_4H_{12}N_2 . 2C_{10}H_8N_4O_5$. Feingelbe Nadeln. Zersetzungspunkt 263°. Löslich in 13 157 Teilen kaltem und 653 Teilen siedendem Wasser, in 17 857 Teilen kaltem und 954 Teilen siedendem Weingeist.

Chloroplatinat $C_4H_{14}N_2 . PtCl_6$. Tafelförmige Kristalle, makroskopisch gelbe Nadeln. Schwer in Wasser löslich.

Chloroaurat $C_4H_{14}N_2 . 2AuCl_4 + 2H_2O$. Zersetzungspunkt 210°. In Wasser schwer lösliche Blättchen.

Dibenzoyl-Putreszin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_8(NH . C_6H_5CO)_2$. Farblose Nadeln. Smp. 175—176°. Unlöslich in Wasser, löslich in

[1]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 279.

Weingeist. Wird aus weingeistiger Lösung durch Aether ausgefällt (Unterschied von Cadaverin).

Phenylharnstoffverbindung

$$C_{18}H_{22}N_4O_2 = C_4H_8(NH\,.\,CO.NH\,.\,C_6H_5)_2.$$

Garben und Büschel von Nadeln (aus Pyridin oder Pyridinaceton). Smp. 240° (korr.). (Darstellung siehe S. 532.) Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin.

Cadaverin (Pentamethylendiamin) $C_5H_{14}N_2 = NH_2\,.\,(CH_2)_5\,.\,NH_2$. Ungiftiges Ptomain. Sirup, der in der Kälte erstarrt. Sdp. 178 bis 179°. Riecht ähnlich wie Putreszin und zieht gleichfalls Kohlensäure an. Gibt Niederschläge unter anderem mit Phosphorwolframsäure (weiß, amorph, im Ueberschuß der Säure löslich), Phosphormolybdänsäure (gelblich kristallinisch), Jodjodkalium (braune Nadeln), Kaliumwismutjodid (rote Nadeln).

Trockene Destillation des Hydrochlorids liefert unter anderem Piperidin.

Pikrat $C_{17}H_{20}N_8O_{14} = C_5H_{14}N_2\,.\,2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 221°. Schwer löslich in kaltem Wasser und selbst in siedendem absolutem Alkohol.

Pikrolonat $C_{25}H_{30}N_{10}O_{10} = C_5H_{14}N_2\,.\,2\,C_{10}H_8N_4O_5$. Orangegelbe Nadeln und Täfelchen. Zersetzungspunkt (nach vorheriger Schwärzung) 250°. Löslich in 7575 Teilen kaltem und 357 Teilen siedendem Wasser, in 5952 Teilen kaltem und 475 Teilen siedendem Weingeist.

Chloroplatinat $C_5H_{16}N_2\,.\,PtCl_6$. Orangegelbe Prismen. Zersetzungspunkt 215°. Schwer in kaltem Wasser löslich.

Chloroaurat $C_5H_{16}N_2\,.\,2\,AuCl_4$. Flache Prismen oder Tafeln. Smp. 186—188°. Leicht in Wasser löslich.

Dibenzoyl-Cadaverin $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_5H_{10}(NH\,.\,C_6H_5CO)_2$. Nadeln und Blättchen. Smp. 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in Weingeist löslich.

Phenylharnstoffverbindung

$$C_{19}H_{24}N_4O_2 = C_5H_{10}(NH.CONH.C_6H_5)_2.$$

Garben und Büschel von Nadeln. Smp. 207—209°. Darstellung siehe S. 532. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Putreszinverbindung.

Trennung von Putreszin und Cadaverin.

1. Mit Hilfe der Benzoylverbindungen (nach v. Udranszky und Baumann)[1]. Man löst das Gemisch der Benzoylverbindungen

[1] v. Udranszky u. Baumann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **21** (1888) 2744; Zeitschr. f. physiol. Chem. **13** (1889) 564.

in der eben genügenden Menge warmem Weingeist und gießt die Lösung in die 20fache Menge Aether. Die Benzoylverbindung des Putreszins scheidet sich aus. Durch Verdunsten des Filtrats erhält man die des Cadaverins. Man kann die Benzoylverbindungen durch Verseifung zu den reinen Basen abbauen, z. B. wenn man sie mit etwa 20 %iger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° erhitzt.

2. Mit Hilfe der Phenylharnstoffverbindungen (nach Loewy und Neuberg)[1]. Man fügt zu einer warm bereiteten und nach dem Abkühlen gerade gesättigten Lösung der Verbindungen in Pyridin wasserfreies Aceton. Die Putreszinverbindung fällt sofort aus, die des Cadaverins erst bei mehrstündigem Stehen.

Piperazin (Diäthylendiimin) $C_4H_{10}N_2 = HN{<}{}^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH_2}{>}NH$.

Farblose, hygroskopische Kristalle. Smp. 104°. Sdp. 146°. Reagiert alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an. Gibt Niederschläge unter anderem mit Pikrinsäure, Gerbsäure, Gold- und Platinchlorid, mit Neßlerschem Reagens und Sublimat, ferner mit Kaliumwismutjodid (scharlachrot, mikrokristallinisch).

Mit Acetaldehyd und Nitroprussidnatrium entsteht eine intensiv blaue (mit Essigsäure rosa werdende) Färbung, die sich zuletzt unter Bildung eines gelben Niederschlags verfärbt.

Pikrat $C_{26}H_{16}N_8O_{14} = C_{14}H_{10}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Chloroplatinat $C_{14}H_{12}N_2 . PtCl_6$. Gelbe Nädelchen oder vierseitige Blättchen. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

Chloroaurat $C_4H_{12}N_2 . 2AuCl_4$. Hellgelbe, perlmutterglänzende Blättchen.

Dibenzoyl-Piperazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_4H_8N_2(C_6H_5CO)_2$. Smp. 191°.

Mikrochemie: Auf Zusatz von Platinchlorid und Jodnatrium bilden sich sofort schwarze Kriställchen des Jodoplatinats. Zuerst dünne rechtwinklige Prismen, später längere gebogene, zu je zweien flügelähnlich verwachsene Nadeln (Behrens).

Lysidin (Methylglyoxalidin) $C_4H_8N_2 =$ $CH_3 . C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH \diagdown}{}}CH_2$, N — CH_2 (Ring: $CH_3 . C$ über NH mit CH_2 verbunden, C—N, N—CH_2, CH_2—CH_2).

Hygroskopische, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Kristalle. Smp. 105°. Sdp. 195—198°.

---

[1] Loewy u. Neuberg, l. c.

Ist eine starke Base, die aus Lösungen der Salze vieler Schwermetalle (Eisen, Zink, Blei und anderem) deren Hydroxyde ausfällt. Schwärzt Calomel. Gibt mit Jodjodkalium einen rotbraunen, sich anfangs wieder lösenden, mit Neßlers Reagens einen weißlichen Niederschlag.

Das Chloroplatinat löst sich leicht in Wasser.

Dibenzoyl-Lysidin $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_4H_6N_2(C_6H_5CO)_2$. Smp. 244°.

Aromatische Amine.

Flüssigkeiten oder feste Körper, die, soweit es sich um echte, die NH_2-Gruppe am Kern besitzende, aromatische Amine handelt, nur schwache Basen sind. Viele von ihnen sind unzersetzt für sich oder mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser sind sie nur wenig löslich, aber vielfach in Säuren. Doch sind die Salze, besonders der Diamine, zum Teil schwer löslich, und Amine, deren Basizität durch „negative“ Gruppen genügend abgeschwächt ist, können die Fähigkeit zur Salzbildung verlieren. Die Fällungsmittel der aliphatischen Basen Pikrinsäure, Platinchlorwasserstoff u. dgl. geben auch hier vielfach Fällungen, fast allgemein gilt dies für Jodjodkalium.

Unterschiede der primären, sekundären und tertiären Amine.

1. Die Isonitril- und die Senfölreaktion (siehe S. 514 u. 515) treten nur mit den primären Aminen ein. Die Isonitrilreaktion verläuft ganz wie bei den aliphatischen Aminen; bei der Senfölreaktion bilden sich hier mit Schwefelkohlenstoff zunächst Thioharnstoffe, die dann beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure Senföl bilden.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_5NH_2} + CS_2 = \underset{\text{Diphenylthioharnstoff.}}{C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_5} + H_2S.$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Diphenylthioharnstoff}}{C_6H_5NHCS.NH.C_6H_5} + HCl = \underset{\text{Phenylsenföl}}{C_6H_5N.CS} + \underset{\text{Anilinhydrochlorid.}}{C_6H_5NH_2.HCl}.$$

2. Mit salpetriger Säure geben nur die primären Amine Diazokörper und zwar die Aminsalze Diazosalze; die freien Amine können zunächst Diazoaminoverbindungen geben, die sich dann aber auch durch nochmalige Einwirkung von salpetriger Säure in Diazosalze umwandeln lassen.

$$\underset{\text{Anilinnitrat}}{C_6H_5.NH_2.HNO_3} + HNO_2 = \underset{\text{Diazobenzolnitrat.}}{C_6H_5N_2.NO_3} + 2\,H_2O.$$

Man führt die Reaktion für analytische Zwecke gewöhnlich so aus, daß man zu der abgekühlten Lösung (oder Suspension) der Base

in Salzsäure Kaliumnitrit oder Natriumnitrit (in Wasser gelöst) möglichst in äquivalenter Menge hinzugibt. Man hört mit dem Zusatz auf, wenn eine Probe auf Jodkaliumstärkepapier Blaufärbung hervorruft. Daß Bildung von Diazosalz stattgefunden hat, läßt sich unter anderem durch die in alkalischer Lösung mit Phenolen stattfindende Farbstoffbildung nachweisen (vgl. dazu S. 236).

Beim Verkochen von Diazoverbindungen entstehen Phenole.

Sekundäre aromatische Amine geben mit salpetriger Säure Nitrosamine wie die aliphatischen.

$$\underset{\text{Diphenylamin}}{(C_6H_5)_2NH} + HNO_2 = \underset{\text{Diphenylnitrosamin.}}{(C_6H_5)_2N . NO} + H_2O.$$

Auf tertiäre Amine kann salpetrige Säure verschieden einwirken. Manche tertiäre Amine werden gar nicht angegriffen, andere werden nitriert oder nitrosiert, bei fettaromatischen tertiären Aminen wird das p-H-Atom im Benzolkern nitrosiert.

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} + HNO_2 = \underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin.}}{C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{NO}} + H_2O.$$

3. Gegen Metaphosphorsäure und Ferrocyanwasserstoff verhalten sich die aromatischen Basen im allgemeinen wie die aliphatischen (siehe S. 516). Sekundäre fettaromatische Basen werden aus konzentrierter Lösung ebenfalls durch Ferrocyanwasserstoff ausgefällt.

4. Mit Citraconsäure in wäßriger Lösung erhitzt geben nur die primären Amine Niederschläge eines unlöslichen Anilids. Erhitzt man z. B. ein Gemisch von Anilin, Methyl- und Dimethylanilin mit wäßriger Citraconsäurelösung, so bleibt beim nachfolgenden Destillieren das Anilid der Citraconsäure zurück, während Methyl- und Dimethylanilin überdestillieren (A. Michael)[1]).

5. Sekundäre Basen geben im Gegensatz zu den primären mit Salz- oder Schwefelsäure keine kristallisierten Salze (A. W. Hofmann)[2]).

6. Tertiäre Basen geben mit Säurechloriden keine Säurederivate (Unterschied von primären und sekundären Aminen).

Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen.

1. Verhalten gegen salpetrige Säure (siehe S. 515 u. 536).

2. Aromatische Amine sind leicht oxydierbar und geben mit

---

[1]) A. Michael, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 1390.

[2]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **7** (1874) 527.

Oxydationsmitteln, z. B. PbO_2, in Gegenwart von Essigsäure leicht gefärbte Verbindungen, die aliphatischen Amine nicht.

3. Mit aromatischen Aldehyden bilden die aromatischen (im Gegensatz zu den aliphatischen) Amine bei Gegenwart starker Säuren gefärbte Verbindungen.

4. Die primären, rein aromatischen Amine geben keine Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium und Aceton.

Farbenreaktionen aromatischer Amine nach Ch. Lauth[1]).

Man bringt in die Mitte zweier Uhrgläser je einen Tropfen oder ein Kriställchen des Amins und gibt zu dem einen 10 Tropfen verdünnte wäßrige Essigsäure (3 Raumteile Essigsäure auf 7—8 Raumteile Wasser), zum anderen ebensoviel einer ebenso starken weingeistigen Essigsäure. An den Rand der Flüssigkeiten bringt man dann je ein Körnchen Bleiperoxyd und beobachtet die auftretenden Farben.

Amin	a) In wäßriger Lösung	b) In weingeistiger Lösung
Anilin	Vorübergehend violettrot, rasch in braunrot übergehend	Wie a
Methylanilin	Grünblau, dann violett, blau, zuletzt oliv	Violett, violettrot, oliv
Dimethylanilin	Orange, grasgrün, olivgrün, grau	Orange, grün
Aethylanilin	Grünblau, blau, violett, oliv	Violett, schwarzviolett, oliv
Diäthylanilin	Lebhaft orange, gelb,	Grünlichgelb
Benzylanilin	braunrot, rötlichviolett, grau	Graugelb, grün
Methylbenzylanilin	Orange, grünlichgelb, graugrün	Lebhaft grün, blaugrün, violett
Aethylbenzylanilin	Orange	Oliv, lebhaft grün, oliv
Diphenylamin	Sehr schwach grau, violett	Lebhaft grün, oliv
Methyldiphenylamin	Fuchsinrot, veilchenblau, braun	Bräunlich, veilchenblau
p-Toluidin	Lebhaft blutrot, rotbraun	Lebhaft blutrot
o-Toluidin	Dunkelgrün, violett	Violettrot, violettbraun, orseillerot
Dimethyl-p-Toluidin	Braungrün, schmutziggelb	Braungrün, schmutziggelb

[1]) Ch. Lauth, Compt. rend. **111** 975; Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 489.

Amin	a) In wäßriger Lösung	b) In weingeistiger Lösung
Dimethyl-o-Toluidin	Lebhaft orangerot, orangebraun	Braungrün, oliv
m-α-Xylidin m-β-Xylidin Gemisch von o- u. p-Xylidin	Violettblau, grauschwarz	Stark rotviolett, orseillerot
p-Phenylendiamin	Lebhaft grünblau, braun	Wie a
m-Phenylendiamin	Braun	Braun
Dimethyl-p-phenylendiamin	Fuchsinrot, violettblau, schwarzviolett	Fuchsinrot, violettblau, blauschwarz
Dimethyl-m-phenylendiamin	Schwach braungelb	Braungelb
Toluylendiamin (aus der Dinitroverbindung)	Lebhaft braunrot	Wie a
α-Naphthylamin	Sehr schwach violettblau	Wie a
β-Naphthylamin	Sehr schwach braungelb	Sehr schwach rötlichbraun
α-Dimethylnaphthylamin	Lebhaft krapprot, weiß, undurchsichtig	Krapprot, wenig löslich
Benzidin	Sehr rein und intensiv blau, violett, rot	Lösung gelb, Niederschlag blau
Tetramethylbenzidin	Grasgrün, in Gegenwart überschüssiger Säure orange	Grasgrün
Dimethyl-o-Anisidin	Fuchsinviolett, schmutzigviolett	Graugrün, oliv
Dimethyl-m-Anisidin	Braungelb	Wie a

Monamine.

Uebersicht über die wichtigeren aromatischen Monamine.

Name	Formel	Smp.	Sdp.	Spez. Gew.
Anilin	$C_6H_5NH_2$	-8^0	$184,4^0$	$1,0254 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Methylanilin	$C_6H_5NH.CH_3$	—	$193,8^0$	$0,9912 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Dimethylanilin	$C_6H_5N.(CH_3)_2$	$+2,5^0$	$193,1^0$	$0,9621 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Aethylanilin	$C_6H_5NH.C_2H_5$	—	204^0	$0,9643 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Diäthylanilin	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	$-38,8^0$	$216,5^0$	$0,9389 \left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	$+54^0$	310^0	—

Name	Formel	Smp.	Sdp.	Spez. Gew.
Triphenylamin	$(C_6H_5)_3N$	+ 127°	—	—
o-Toluidin	$C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3}$	—	199,7°; 197°	1,0031 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
m-Toluidin		—	203,3°; 199,7° (760 mm)	0,9961 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$
p-Toluidin		+ 45°	200,4°	—
3-Aminoxylol (1,2) Xylidine	$C_6H_3<^{NH_2}_{(CH_3)_2}$	—	223° (739 mm)	0,991 (15°)
4- „ (1,2)		+ 49°	226°	1,0755 (17,5°)
2- „ (1,3)		—	216° (i. D.)	0,980 (15°)
4- „ (1,3)		—	212°	0,9184 (15°)
5- „ (1,3)		—	220—221°	0,9935 (0°)
2- „ (1,4)		+ 15,5°	213,5°	9,980 (15°)
Mesidin	$C_6H_2<^{NH_2}_{(CH_3)_3}$	—	229—230°	0,9633
s-Pseudocumidin		+ 68°	234—235°	—
α-Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	+ 50°	300°	—
β-Naphthylamin		+ 111 bis 112°	294°	—

Anilin (Aminobenzol, Phenylamin) $C_6H_7N = C_6H_5NH_2$. Im Steinkohlenteer und Tieröl. Farblose (wenn frisch destilliert) Flüssigkeit, die sich an der Luft bald braun färbt[1]). E. —6,2°, Smp. —8°, Sdp. 184,4°. Spez. Gew. 1,0254 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$; 1,03895 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Löslich in 28,7 Teilen Wasser; mischbar mit Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton. Bläut rotes Lackmuspapier nicht. Fällt aus $\dot{F}e$—, $\ddot{F}e$, Zn- und Al-Salzen die Hydroxyde. Gibt viele, gut kristallisierende Salze. Fällungen geben unter anderem Pikrinsäure, Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid, Bromwasser; nicht Jodjodkalium.

Pikrat $C_{12}H_{10}N_4O_7 = C_6H_5NH_2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kristalle (aus Weingeist), Zersetzungspunkt 165°. Löslich in 222 Teilen Wasser (17,5°) und 11,9 Teilen 95%igem Weingeist (15°).

Chloroplatinat $(C_6H_5NH_3)_2PtCl_6$. Aus der weingeistigen Lösung des Hydrochlorids mit Platinchlorid. Gelbe Nadeln.

Acetanilid $C_8H_9NO = C_6H_5NH . CH_3CO$. Durch Kochen des Anilins mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Eigenschaften siehe S. 567.

Reaktionen:

1. Von den allgemeinen Reaktionen der aromatischen Amine (siehe S. 536) sei auf die Isonitrilreaktion verwiesen[2]), ferner auf die

[1]) Die Bräunung tritt bei ganz reinem Anilin nicht auf.

[2]) Vgl. auch S. 458 u. 515.

Diazotierung; nachfolgende Kuppelung mit α-Naphthol in alkalischer Lösung ergibt blutrote Färbung (Bildung von $C_6H_5N:N.C_{10}H_6OH$).

2. Die wäßrige Lösung gibt mit Calcium- oder Natriumhypochlorit (Ueberschuß vermeiden) purpurviolette Färbung (Runge)[1]). Empfindlichkeit 1 : 26 000. Die Flüssigkeit geht nach und nach in Schmutzigrot oder Violett über. Schüttelt man mit Aether aus, nachdem die Reaktion diesen Grad erreicht hat, dann färbt sich die wäßrige Flüssigkeit blau, die ätherische purpurviolett. Schüttelt man den Aether wiederum mit Schwefelsäure, dann färbt sich diese vorübergehend blau und grün.

Die Chlorkalkreaktion des Anilins beruht nach Raschig[2]) auf der Bildung des Indophenols (blau). Daneben entstehen noch gelbe Körper: Azobenzol und Phenylchinondiimid.

3. Versetzt man die wäßrige Lösung erst mit Hypochlorit, dann nach dem Schmutzigrotwerden mit Phenol und Ammoniak (verdünnte Lösung), so färbt sich die Flüssigkeit blau; auf Zusatz von Säure tritt Rotfärbung auf (Jacquemin)[3]). Empfindlichkeit 1 : 70 000 (Indophenolreaktion). (Man lasse sich nicht durch die Färbung täuschen, die bereits mit Phenol ohne Anilin auftritt.)

Versetzt man eine sehr verdünnte Anilinlösung (1 : 10 000 oder verdünnter) mit Chlorkalk, so tritt eine schwache violette oder bräunliche Farbe ein, oder die Flüssigkeit bleibt sogar ganz farblos. Auf Zusatz einiger Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammoniumlösung tritt dann rosarote Färbung ein (Jacquemin)[4]).

4. Verholzte Membranen (Fichtenspan) werden durch die angesäuerte Lösung gelb gefärbt (Runge)[5]).

Beruht auf der Farbstoffbildung mit aromatischen Aldehyden und tritt mit Vanillin, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd und verschiedenen anderen ein (Nickel)[6]).

5. Bromwasser gibt fast farblosen oder hellrosa gefärbten Niederschlag von mikroskopischen Nädelchen von Tribromanilin. Empfindlichkeit 1 : 69 000.

6. Mit wäßriger Chromsäurelösung (oder verdünnter Schwefel-

---

[1]) Runge, Poggend. Ann. **31** (1834) 65.

[2]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **20** (1907) 2065.

[3]) Jacquemin, Compt. rend. **76** (1873) 1605.

[4]) Jacquemin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **9** (1876) 1433.

[5]) Runge, nach Wiesner in Karstens botanischen Untersuchungen **1866** I, 120.

[6]) Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen (1800) S. 47.

säure und Kaliumbichromat) entsteht Färbung und Niederschlag von grüner, blauer oder blauschwarzer Farbe (Fritzsche)[1]).

Löst man Anilin in konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumbichromatlösung eine blaue, bald verschwindende Färbung (Beißenhirz)[2]).

7. Die schwefelsaure Lösung des Anilins gibt mit Bleiperoxyd vorübergehend grüne und blaue Färbung (über die Färbung bei Gegenwart von Essigsäure siehe S. 538). Auch mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure treten ähnliche Färbungen auf, so wenn man die mit Salpetersäure versetzte Lösung auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet.

8. Versetzt man Anilin mit 0,5 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 0,2 g Kaliumchlorat, so tritt stark blaue Färbung auf, die unter starker Gasentwicklung stark gelblichrot wird. Die gelbrote Färbung wird mit Alkalien charakteristisch stark kaffeebraun. Der braune Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol ausschütteln. Bei starker Verdünnung muß man mit der Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmen. Empfindlichkeit: 1 ccm einer Lösung 1 : 3200; die Braunfärbung des Amylalkohols ist noch wahrzunehmen mit 1 ccm einer Lösung 1 : 102400 = 0,009 mg Anilin (Peset)[3]).

9. Mit Furfurol und Essigsäure tritt intensive Rotfärbung auf. Sehr verdünnte Lösungen mische man mit Eisessig und unterschichte mit konzentrierter Schwefelsäure.

10. Erwärmt man Anilin mit p-Toluidin und einem gelinden Oxydationsmittel, wie Arsensäure oder Sublimat, auf freiem Feuer, so färbt sich die Masse intensiv rot (Bildung von Rosanilin).

11. Mit ammoniakalischem Nickelcyanür entsteht allmählich ein blaß violettstichig-weißer, körnig-pulvriger Niederschlag

$$Ni(CN)_2 . NH_3 . C_6H_5NH_2.$$

Beim trockenen Erhitzen färbt er sich grün, dann braun und zersetzt sich schließlich unter Aufsprühen und Entweichen von Blausäure, Ammoniak und Anilin (K. A. Hofmann und Höchtlen)[4]).

Mikrochemie:

1. Die Lösung des Anilins in Petroläther wird auf Zusatz von Chloranil rötlich (mit Stich ins Violette) und hinterläßt beim Ver-

---

[1]) Fritzsche, nach Fehlings Handwörterbuch d. Chem. I (1871) 575.

[2]) Beißenhirz, Ann. Chem. u. Pharm. 87 (1853) 376.

[3]) Peset, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 37.

[4]) K. A. Hofmann u. Höchtlen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 36 (1903) 1149.

dunsten gelbbraune dichroitische Schüppchen (axial gelbbraun, basal violett) (Behrens)[1]).

2. Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gibt auf Zusatz von Jodjodkalium und Natriumsulfat bräunlichrote rhomboidale Tafeln „Anilinherapathit" (Behrens)[1]).

Der Nachweis des Anilins neben anderen Verbindungen

wird sich, soweit es sich nicht um homologe Basen handelt, leicht erbringen lassen, wenn man nach Zusatz von Natronlauge destilliert und im Destillat die wichtigsten Reaktionen anstellt. Als Vorprobe wird sich die sehr empfindliche Isonitrilreaktion verwenden lassen, bei deren negativem Ausfall die Gegenwart von Anilin ausgeschlossen ist. Als spezielle Anilinreaktionen kann man etwa die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 heranziehen.

Zum Nachweis des Anilins neben Methyl- und Dimethylanilin kann die Chlorkalkreaktion herangezogen werden.

Die Trennung des Anilins von homologen Basen

wird im allgemeinen durch fraktionierte Destillation erfolgen müssen.

Trennung von o- und p-Toluidin siehe S. 549, von Methyl- und Dimethylanilin siehe S. 546.

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5 . NH(CH_3)$.

Farblose, anilinähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 193,8°. Spez. Gew. 0,9912 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$; 0,98912 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Gibt die Chlorkalkreaktion (siehe Anilin) nicht. Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat führt zu rein blauer Flüssigkeit. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entsteht blaugrüne Lösung mit blauem Rand (Behrens).

Chloroplatinat $[C_6H_5NH_2(CH_3)]_2PtCl_6$. Aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid. Körnig-kristallinischer, gelblich-rötlicher Niederschlag, aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert derbe orangefarbene Kristalle. Zersetzungspunkt (unter Schwärzung) 199°.

Acetyl-Methylanilin. Durch Erhitzen von Methylanilin mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Eigenschaften siehe S. 568.

Trennung und Nachweis neben Anilin und Dimethylanilin siehe S. 545 ff.

---

[1]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. III, 3.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 . N(CH_3)_2$.

Flüssigkeit. E. + 2°. Smp. + 2,5°. Sdp. 193,1°. Spez. Gew. 0,9621 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

Gibt mit Chlorkalk keine Färbung, setzt man aber dann Ammoniak und Phenol hinzu, so tritt eine allmählich stärker werdende Blaufärbung ein. Mit Furfurol-Eisessig keine Färbung in der Kälte, beim Erhitzen blaugrün, dann blau.

Mit Bichromat und (verdünnter oder konzentrierter) Schwefelsäure braun; mit Bromwasser brauner, beim Schütteln mit Luft grün werdender Niederschlag.

Zusatz von Kaliumnitrit zur Lösung in verdünnter Schwefelsäure gibt braune Färbung und Ausscheidung, die mit Natronlauge gelbgrün wird (p-Nitrosodimethylanilin).

Erhitzt man mit Methylfurfurol und wasserentziehenden Mitteln, so tritt intensiv blaue Färbung ein (Fenton-Millington)[1].

Setzt man zu einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure Dimethylanilin, so entsteht eine tieforange Flüssigkeit, die auf Zusatz von Säure rot wird (Bildung von Methylorange).

Wird Dimethylanilin mit Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit hellgrün.

Die weingeistige Lösung von Dimethylanilin gibt mit wäßriger Sublimatlösung einen kristallinischen Niederschlag.

Ferrocyanid $C_6H_5 . N . (CH_3)_2H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Aus saurer Lösung mit Ferrocyankalium. Blättchen, sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

Chloroplatinat $[C_6H_5NH(CH_3)_2]_2PtCl_6$. Durch Eingießen einer konzentrierten Lösung von Dimethylanilin in rauchender Salzsäure in 10%ige wäßrige Platinchloridlösung[2]. Körnige, orangegelbe Fällung, die, aus weingeistiger Salzsäure umkristallisiert, in orangerote Nadeln (Zersetzungspunkt 173°) übergeht.

Mikrochemie: Mit Chloranil in Benzol gibt Dimethylanilin eine blaue Flüssigkeit und beim Abdunsten prismatisch-dichroitische Kristalle (tiefblau-hellgrau), deren Färbung nach einiger Zeit verschwindet, aber durch Dimethylanilin wieder vorübergehend hervorgerufen werden kann (Behrens)[3].

---

[1]) Fenton-Millington, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **45** (1906) 650.

[2]) Erwärmt man das Gemisch, so tritt Zersetzung unter tintenartiger Färbung ein (Emde).

[3]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Anal. Org. T. III, S. 7.

Nachweis von Methyl- und Dimethylanilin nebeneinander (Emde)[1].

Die Lösung des Gemischs in rauchender Salzsäure gießt man tropfenweise unter Umschwenken in überschüssige wäßrige Platinchloridlösung. Durch vorsichtiges Umkristallisieren der abgesogenen Fällung aus weingeistiger Salzsäure trennt man die Platindoppelsalze voneinander und identifiziert durch Schmelzpunkt- und Platinbestimmung. Soll nur das Methylanilin nachgewiesen werden, so kocht man die Fällung mit ebensoviel Wasser, daß auf dem Boden des Gefäßes keine gelbrötlichen Kristalle zurückbleiben; die tintenartige Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das schwerer lösliche Platindoppelsalz des Methylanilins ab, das man nach mechanischer Abtrennung durch Umkristallisieren aus Wasser oder weingeistiger Salzsäure reinigt.

Nachweis von Methylanilin neben Dimethylanilin (Nölting und Boasson)[2].

Man löst etwa 1 g der Basen in überschüssiger, mäßig verdünnter Salzsäure, setzt ein paar Tropfen Natriumnitritlösung hinzu, schüttelt mit Aether, trocknet den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium und verdunstet auf einem Uhrglas. Es bleibt Methylphenylnitrosamin in kleinen gelblichen Tröpfchen zurück, die durch ihren charakteristischen Geruch und die Liebermannsche Reaktion (siehe S. 487) identifiziert werden können. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Essigsäure und Eisen kann es wieder in Methylanilin übergeführt werden.

Trennung von Methyl- und Dimethylanilin.

Man acetyliert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und destilliert ab; das Dimethylanilin wird nicht angegriffen und destilliert über; die im Kolben nach dem Erkalten zurückbleibenden Kristalle von Acetylmethylanilin können nach Umkristallisieren aus heißem Wasser identifiziert werden (A. W. Hofmann)[3]. Man kann sie natürlich auch durch Alkali verseifen und dann durch Destillation und Ausäthern das Methylanilin gewinnen.

---

[1]) Emde, Arch. d. Pharm. **247** (1909) 77.

[2]) Nölting u. Boasson, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 795.

[3]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 592.

Trennung des Methyl- und Dimethylanilins vom Anilin.

Man setzt Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die entsprechenden Salze des Anilins scheiden sich ab, die der beiden anderen Basen bleiben gelöst.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 . NH . C_6H_5$.

Monokline Blättchen. Smp. 54°. Sdp. 310°. Fast unlöslich in Wasser und stark verdünnten Säuren. Löslich in etwa der doppelten Menge Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform.

Wird durch viele Oxydationsmittel blau)[1]), so wenn man zu der Lösung des Diphenylamins in Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure hinzufügt.

Die salzsaure Lösung wird mit Eisenchlorid grün.

Setzt man zu der Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure Formaldehyd, so tritt nach Verdünnung mit Wasser eine intensiv grünliche Färbung ein.

Die ätherische Lösung wird mit Chloranil dunkelgrün.

Toluidine $C_7H_9N = C_6H_4<{}^{NH_2}_{CH_3}$.

Reaktionen der 3 Toluidine nach Rosenstiehl und Lorenz[2]).

1. Die in H_2SO_4, H_2O gelöste Base wird mit etwas Chromsäure, die in Schwefelsäure derselben Konzentration gelöst ist, vermischt:

o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin
Blaue Färbung, beim Verdünnen mit Wasser in beständiges Rotviolett übergehend	Gelbbraune Färbung, beim Erwärmen klar bräunlich werdend, auf Zusatz von wenig Wasser in Grünlichgelb übergehend, von mehr Wasser farblos werdend	Gelbliche Färbung

[1]) Die bei der Oxydation entstehende blaue Verbindung ist ein chinoides Derivat des Diphenylbenzidins:

$$C_6H_5N:\langle\quad\rangle=\langle\quad\rangle:\overset{H}{\underset{OSO_3H}{N}}.C_6H_5.$$

(Kehrmann u. Micenicz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** [1912] 2641.)

[2]) Lorenz, Ann. Chem. **172** (1874) 180; Rosenstiehl, Ann. chim. phys. **26** (1872) 232.

o-Toluidin	m-Toluidin	p-Toluidin
2. Zur Lösung der Base in H_2SO_4, H_2O wird etwas Salpetersäure gefügt.		
Orangefärbung, bei sehr konzentrierter Lösung braun, auf Zusatz von Wasser wieder gelb werdend	Sofort rötliche Färbung, die rasch durch intensives Blutrot in mißfarbenes Dunkelrot übergeht; alsdann auf Zusatz von Wasser orange Färbung	Blaue Streifen, welche bald die ganze Flüssigkeit tiefblau färben; nach 1 Minute geht die Farbe in Violett, dann in Rot und nach einigen Stunden in Braun über
3. Zur Lösung der Base in gleichen Volumen Wasser und Aether werden einige Tropfen einer klaren Chlorkalklösung gefügt.		
Die wäßrige Schicht färbt sich erst gelb, dann braun; der abgegossene Aether mit wenig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt nimmt eine sehr beständige rotviolette Färbung an	Die wäßrige Schicht wird trübe bräunlichgelb, die ätherische nimmt einen rötlichen Schimmer an. Die abgegossene ätherische Schicht mit dem gleichen Volum Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt liefert eine schwach violette Färbung der unteren Schicht	Keine Reaktion.

o-Toluidin (1,2-Aminotoluol). Flüssigkeit. Sdp. 199,7°. Spez. Gew. 1,0031 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Noch bei -20^0 flüssig.

Hypochlorit gibt nur schmutziggelbe Trübung, dann auf Zusatz von Phenol und Ammoniak grün. Mit Bromwasser tritt schmutzigbraune Fällung ein, die allmählich schmutzigviolett wird.

Eine Spur von o-Toluidinsalz gibt, mit einer Lösung von p-Toluylendiaminsalz und etwas Eisenchlorid (auch Bichromat oder Braunstein) versetzt, Grünfärbung (Unterschied von m- und p-Toluidin) (Nietzki)[1].

o-Acettoluidid $C_9H_{11}NO = C_7H_7NH . CH_3CO$. Lange Nadeln. Smp. 110°. Sdp. 296°. Löslich in 116 Teilen Wasser von 19°.

Mikrochemie: Die benzolische Lösung des o-Toluidins wird mit Chloranil rasch blau und hinterläßt beim Verdunsten gelbbraune dichroitische (gelbbraun-grünlichgelb) Rauten und schiefe Prismen (Behrens).

Nachweis von Anilin und o-Toluidin nebeneinander (siehe auch S. 549).

Man wendet die Reaktion 3 der obigen Tabelle an. Bei Gegenwart von Anilin färbt sich die wäßrige Schicht violett; die braune,

[1]) Nietzki, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 1157.

von der wäßrigen abgetrennte, ätherische Schicht gibt mit verdünnter Schwefelsäure die Reaktion des o-Toluidins (Rosenstiehl)[1]).

Trennung des o-Toluidins von Anilin und p-Toluidin siehe S. 549.

Der Nachweis des o-Toluidins neben den Isomeren kann durch die Reaktion von Nietzki erfolgen.

m-Toluidin (1, 3-Aminotoluol).

Flüssigkeit, die bei -13^0 noch nicht fest wird. Sdp. 203,3^0. Spez. Gew. 0,9961 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$.

Reaktionen siehe S. 546 u. 547.

Charakteristisch, aber umständlich darzustellen ist das Hydrochlorid des Nitrosodimethyl-m-Toluidins: Man muß zunächst methylieren. Die salzsaure Lösung der methylierten Base gibt mit der berechneten Menge von Natriumnitrit (gesättigte Lösung) eine Abscheidung obiger Verbindung als hellgelbe bis grüngelbe Nadeln (Wurster u. Riedel)[2]).

Acetyl-m-Toluidin $C_9H_{11}NO = C_7H_7NH.(CH_3CO)$. Lange Nadeln. Smp. 65,5^0. Sdp. 303^0. Löslich in 227 Teilen Wasser von 13^0.

Mikrochemie: Die benzolische Lösung, mit Chloranil versetzt, hinterläßt beim Verdunsten gelbbraune Schüppchen (Behrens).

Der Nachweis des m-Toluidins neben o-Toluidin

erfolgt mit Hilfe des Nitrosodimethyl-m-Toluidins. Man führt die Basen am besten erst in die Hydrochloride über, läßt das schwerer lösliche Salz des o-Toluidins auskristallisieren und verarbeitet die Mutterlauge auf die genannte Verbindung (siehe oben).

p-Toluidin (1, 4-Aminotoluol).

Blättchen (aus wäßrigem Alkohol). Smp. 45^0. Sdp. 200,4^0. Löslich in ca. 125 Teilen Wasser von 20^0.

Reaktionen siehe S. 538, 546 u. 547.

Bioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Nadeln, Prismen und Sternchen. Löslich in 115 Teilen Wasser von 10^0, in 200 Teilen 84%igem Weingeist von 22^0 und in 6660 Teilen absolutem Aether.

Acetyl-p-Toluidin $C_9H_{11}NO = C_7H_7NH.CH_3CO$. Aus Weingeist bei langsamer Verdunstung monokline Kristalle, bei rascher Ausscheidung rhombische Nadeln. Smp. 153^0. Sdp. 307^0. Löslich in 110 Teilen Wasser von 22^0.

---

[1]) Rosenstiehl, nach Beilstein, Handb. d. org. Chem. (3. Aufl.) III, 454.

[2]) Wurster u. Riedel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 12 (1879) 1796.

Mikrochemie: Die Lösung in Benzol wird mit Chloranil blaugrün und hinterläßt stark dichroitische sehr kleine Stäbchen (Achsenfarbe schwarz, Basisfarbe fast verschwindend) (Behrens).

Nachweis von Anilin, o- und p-Toluidin (Biehringer und Busch)[1].

Man kocht die schwach salzsaure Lösung der Basen mit einigen Tropfen Eisenchlorid auf: Anilin und o-Toluidin geben einen aus blauen oder blaugrünlichen Flocken bestehenden Niederschlag, p-Toluidin erzeugt sofort eine intensiv bordeauxrote Farbe.

Trennung von Anilin, o- und p-Toluidin (Lewy)[2].

Die Lösung der Hydrochloride wird mit einer äquivalenten Menge Na_2HPO_4 erwärmt. Ein Teil des o-Toluidins fällt aus. Man gießt warm ab und läßt erkalten. Der Niederschlag besteht aus Phosphaten des Anilins und p-Toluidins; das Filtrat enthält saures o-Toluidinphosphat.

Trennung von o- und p-Toluidin (Rosenstiehl)[3].

Die ätherische Lösung wird mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt. p-Toluidin wird als Bioxalat (siehe oben) gefällt, o-Toluidin bleibt in Lösung.

Naphthylamine $C_{10}H_9N = C_{10}H_7NH_2$.

α-Naphthylamin. Flache Nadeln. Smp. 50°. Sdp. 300°. Löslich in 600 Teilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Reagiert nicht alkalisch. Riecht unangenehm fäkalartig.

Erwärmt man die Lösung des Sulfats mit Kaliumbichromat, so entsteht ein azurblauer, bald purpurfarbiger Niederschlag.

Erwärmt man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid, so scheiden sich grüne Flocken ab.

Die Lösung in Eisessig wird mit Amylnitrit vorübergehend violett, dann braun, dann auf Zusatz von rauchender Salzsäure (1,19 spez. Gew.) schön indigblau[4].

Vermischt man salzsaure Lösungen von α-Naphthylamin und

---

[1]) Biehringer u. Busch, Chem.-Ztg. **26** (1902) 1128.

[2]) Lewy, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 2728; Zeitschr. f. anal. Chem. **23** (1884) 269.

[3]) Rosenstiehl, Ann. chim. phys. **172**, 190.

[4]) Aehnlich nach Liebermann, Ann. Chem. **183** (1876) 265.

Thalliumchlorid, so entsteht eine grüne Färbung, die wieder verschwindet. Nach längerem Stehen fällt Thalliumoxyd aus.

Setzt man eine weingeistige Thalliumchloridlösung zu einer weingeistigen Lösung von α-Naphthylamin, so bildet sich nach kurzem Stehen eine sehr schön tiefviolett gefärbte Lösung, aus der sich nach mehrtägigem Stehen ein violett gefärbter Niederschlag abscheidet (Renz)[1].

β-*Naphthylamin.* Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Smp. 111—112°. Sdp. 294°. Geruchlos.

Gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure erwärmt keine gefärbten Produkte, auch nicht mit Kaliumbichromat (mit letzterem braune Flocken).

Die Lösung in Eisessig wird durch Amylnitrit gelbrot, dann blutrot, dann auf Zusatz von rauchender Salzsäure rubinrot.

Beim Hinzufügen von salzsaurer Thalliumchloridlösung zu einer solchen von salzsaurem β-Naphthylamin scheiden sich silberglänzende Blättchen der Doppelverbindung $TlCl_3(C_{10}H_7 . NH_2HCl)_3$ ab (Renz)[1].

Diamine.

Die aromatischen Diamine mit zwei NH_2-Gruppen an einem Kern sind feste, meist unzersetzt flüchtige Körper, die in Wasser leichter löslich sind, als die entsprechenden aromatischen Monamine. Sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. o-, m- und p-Diamine unterscheiden sich in vielen Reaktionen.

I. o-Diamine.

1. Reaktion von Hinsberg[2]). Eine konzentrierte weingeistige Lösung des Diamins wird mit einer konzentrierten heißen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig versetzt und kurz aufgekocht. Es entsteht schon während dem Kochen, reichlicher beim Abkühlen ein aus einem Phenanthrazin bestehender Niederschlag gelber Nadeln. Bei Anwendung von Phenylendiamin verläuft die Reaktion folgendermaßen:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{O}_{O}{>}C_{14}H_8 = 2\,H_2O + C_6H_4{<}^{N}_{N}{>}C_{14}H_8.$$

o-Phenylendiamin — Phenanthrenchinon — Phenanthrazin

[1]) Renz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 1114.

[2]) Hinsberg, Ann. Chem. **237** (1887) 342.

2. Reaktion von Ladenburg[1]). Man erhitzt das Hydrochlorid des Diamins mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten auf 110—120°. Nur bei den o-Diaminen (nicht ohne Ausnahmen!) entwickelt sich HCl.

$$C_6H_4(NH_2)_2 . 2\,HCl + 2\,C_6H_5 . CHO = C_6H_4 . N_2 . C . C_6H_5 . CH_2C_6H_5 . HCl + 2\,H_2O + HCl.$$

o-Phenylendiamin-hydrochlorid — Benzaldehyd — Phenylbenzaldehydin-hydrochlorid.

II. m-Diamine.

1. Sie geben die Chrysoidinreaktion, d. h. sie verbinden sich mit Diazosalzen zu den Chrysoidinen, die den Charakter von gelben oder gelbroten Farbstoffen haben. Eine 1%ige Lösung von Diazobenzolchlorid gibt infolgedessen mit der (10%igen) Lösung eines m-Diamins einen roten Niederschlag, z. B.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5N_2Cl = C_3H_5N_2 . C_6H_3 . (NH_2)_2 + HCl.$$

m-Phenylendiamin — Diazobenzolchlorid — m-Diaminoazobenzol „Chrysoidin"

2. Reaktion von Lellmann[2]). Versetzt man ein Salz eines m-Diamins in wäßriger Lösung mit Rhodanammonium, dampft zur Trockene, erhitzt eine Stunde lang auf ca. 120°, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und erhitzt ihn dann mit alkalischer Bleilösung, so tritt Schwarzfärbung durch Bildung von Schwefelblei ein (p-Diamine verhalten sich ebenso, o-Diamine negativ).

Die Reaktion beruht darauf, daß die Verbindungen

$$C_xH_y(NHCSNH_2)_2,$$

die unter den obigen Versuchsbedingungen aus m- und p-Diaminen entstehen, durch alkalische Bleilösung zersetzt werden, während dies für die Thioharnstoffe $C_xH_y{<}^{NH}_{NH}{>}CS$, welche aus den o-Diaminen entstehen, nicht zutrifft.

III. p-Diamine.

1. Indophenolreaktion (Witt, Möhlau)[3]). Mit Hypochlorit und alkalischer Lösung von Phenolen tritt Blaufärbung ein.

2. Indaminreaktion [Nietzki[4]), Witt)[5]]. Mit Anilin und

---

[1]) Ladenburg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **11** (1878) 590, 600, 1648.

[2]) Lellmann, Ann. Chem. **228** (1895) 148.

[3]) Witt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882; Möhlau, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **16** (1883) 2843.

[4]) Nietzki, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 1157; **16** (1883) 464.

[5]) Witt, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 874; **12** (1879) 931.

Eisenchlorid grüne oder blaue Färbung, die in Rot umschlägt, wenn man mit Wasser kocht.

3. Behandlung in verdünnter saurer Lösung mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff führt zu meist blauen oder violetten Farbstoffen aus der Gruppe des Thiodiphenylamins [Caro[1]), Lauth[2]) u. a.].

4. Safraninreaktion. Beim Kochen mit 2 Molekülen Monamin, Salzsäure und Kaliumbichromat entstehen Safranine, Farbstoffe, deren rote Lösungen der einsäurigen Salze auf allmählichen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure erst blau, dann grün werden, während beim Verdünnen mit Wasser dann die umgekehrte Farbenfolge eintritt (Nietzki[3]) u. a.).

5. Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure führt in der Hitze zu Chinonen, die am Geruch kenntlich sind (nur m-Mesitylendiamin verhält von den isomeren Reihen sich ebenso).

6. Reaktion von Lellmann siehe oben.

Phenylendiamine (Diaminobenzole) $C_6H_8N_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$.

o-Phenylendiamin (1, 2-Diaminobenzol).

Blättchen (aus Wasser), quadratische Tafeln (aus Chloroform). Smp. 102—103°. Sdp. 256—258° (i. D.).

Schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißem Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform.

Reaktion mit Phenanthrenchinon siehe S. 550.

Die salzsaure Lösung liefert mit konzentrierter Eisenchloridlösung rubinrote Nadeln = salzsaures Diaminophenazin $C_{12}H_{10}N_4HCl$ (neben Aminophenazin).

Mit Chinonen bilden sich Azine, die meist schwer löslich sind, so das mit Benzochinon entstehende.

Verholzte Membranen werden orange gefärbt.

Mikrochemie: Setzt man zu o-Phenylendiaminhydrochlorid Alloxan, Natriumacetat und Essigsäure, so entstehen nach Sphäroiden große, gelbe, oft sternförmig gruppierte Spieße (Hinsberg-Behrens)[4]).

m-Phenylendiamin (1, 3-Diaminobenzol).

Rhombische hemimorphe Kristalle. Smp. 63°. Sdp. 282—284°

---

[1]) Caro, vgl. S. 555, Anm. 2.

[2]) Lauth. Compt. rend. 82 (1876) 1442.

[3]) Nietzki, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **16** (1883) 464.

[4]) Hinsberg, Ann. Chem. **237** (1887) 355; Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse Org. T. III, S. 12.

(i. D.). Leicht löslich in Wasser (mit alkalischer Reaktion), auch in Weingeist und Aether.

Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Nitrit gelb; durch Aussalzen entsteht ein Niederschlag von Bismarckbraun (Triaminoazobenzol).

Erwärmt man die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit einigen Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Acetaldehyd in 50%igem Weingeist und läßt wieder erkalten, so tritt Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz auf (Cuniasse)[1]).

Mit Kaliumbichromat tritt tief braunrote Färbung, beim Erwärmen Niederschlag ein. Erwärmt man mit Wasserstoffperoxyd und wenig Anilin, so tritt erst intensiv blaue Färbung, dann Abscheidung eines bräunlichen Niederschlags ein.

Mit Bromwasser entsteht auch in großer Verdünnung ein violetter, bald kristallinisch werdender Niederschlag (Behrens).

Verholzte Membranen werden gelbbraun gefärbt.

Mikrochemie: Es kann die Abscheidung von Bismarckbraun (siehe oben) Verwendung finden (Behrens).

p-Phenylendiamin (1, 4-Diaminobenzol).

Tafeln (aus Aether); aus Wasser monokline Kristalle, die sich in der Flüssigkeit allmählich in rhombische Blättchen umwandeln. Smp. 140° (völlig rein 147°). Sdp. 267°. Löslich in Wasser, Weingeist, Aether.

Erwärmt man es in saurer Lösung gelinde mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht Violettfärbung (Lauthsches Violett).

Bildet mit überschüssigem Natriumhypochlorit einen weißen flockigen Niederschlag von Chinondichlordiimid (aus verdünntem Weingeist lange Nadeln, Smp. 124°); entsprechend auch schon mit Chlorkalklösung weißen Niederschlag (nach E. Erdmann[2]) die empfindlichste Reaktion).

Wird eine sehr verdünnte schwachsaure Lösung von Phenylendiamin und Anilin mit Eisenchlorid versetzt, so tritt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen Blaufärbung ein.

Zusatz von Phenol, Alkali und Wasserstoffperoxyd bewirkt allmählich Blaufärbung.

---

[1]) Cuniasse, Annal. Chim. anal. appl. **4** 156; nach Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 249.

[2]) Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. **19** (1906) 1053.

Kaliumnitrit bewirkt in der sauren Lösung gelbe Färbung (später Trübung), die mit Alkali tief braunrot wird.

Verholzte Membranen färben sich mit der Lösung von p-Phenylendiamin ziegelrot; die Färbung wird auf Zusatz von Säuren, namentlich Essigsäure, greller (Blau)[1]. Empfindlichkeit 0,002: 1 Liter.

Gibt mit Wasserstoffperoxyd und Peroxydasen (ungekochte Milch) Blaufärbung.

Mikrochemie: Durch Zusatz von Natriumsulfat kann das Sulfat des p-Phenylendiamin zur Ausscheidung gebracht werden: dünne, oft muschlig gebogene und sternförmig verwachsene Blättchen. Löslich in 700 Teilen Wasser (Behrens).

Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln (Kreis)[2].

1. Die mit Schwefelammonium versetzte Lösung wird ausgeäthert. Mit dem beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand macht man, eventuell nach vorheriger Sublimation, die obigen Reaktionen.

2. Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird fast zur Trockene verdampft, dann mit überschüssiger calcinierter Soda verrieben und das p-Phenylendiamin mit Benzol extrahiert.

Nachweis von p-Phenylendiamin in Haar- oder Pelzproben (E. Erdmann)[3].

Man extrahiert mit heißer verdünnter Salzsäure (1 : 4). Beim Kochen geht die so erhaltene braune Lösung in Kirschrot über. Zu der filtrierten und abgekühlten Lösung gibt man einige Tropfen 10%ige Natriumnitritlösung. Auf Zusatz von β-Naphtholdisulfosäure und Alkali entsteht ein violetter, leicht aussalzbarer und Filtrierpapier blau färbender Farbstoff.

p-Toluyendiamin (2, 5-Diamino-1-Methylbenzol)

$$C_7H_{10}N_2 = CH_3 . C_6H_3 <^{NH_2\ (2)}_{NH_2\ (5)} .$$

Blätter (aus Benzol). Smp. 64°. Sdp. 273—274°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und heißem Benzol. Das Sulfat

$$C_7H_{10}N_2H_2SO_4$$

löst sich in ca. 120 Teilen Wasser von 11,5°.

---

[1] Blau, Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 44 (1906) 7.
[2] Kreis, nach Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 42 (1904) 681.
[3] Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 1377.

Versetzt man die Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes mit wenig o-Toluidin und dann mit Eisenchlorid, so wird die Flüssigkeit intensiv grün (Nietzki)[1]).

Dimethyl-p-Phenylendiamin (p-Aminodimethylanilin)

$$C_8H_{12}N_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ N.(CH_3)_2 & (4) \end{matrix}.$$

Nadeln. Smp. 41°. Sdp. 262,3° (i. D.). Leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Gibt mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Chinon. Wird mit Wasserstoffperoxyd violett.

Setzt man zu seiner sauren Lösung Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht Methylenblau (Caro)[2]).

Kocht man die wäßrige Lösung in einem Reagenzglas auf, das durch ein mit Merkurinitrat getränktes Filterchen verschlossen ist, dann färbt sich beim Erkalten die Spitze des Filterchens grün (Möhlau)[3]).

Erwärmt man Dimethyl-p-Phenylendiamin mit Wasserstoffperoxyd, Phenol und Natronlauge und säuert dann an, dann färbt sich die Flüssigkeit tiefblau (vgl. S. 239).

Gibt mit Chlorkalk keinen Niederschlag (Unterschied von p-Phenylendiamin).

Färbt verholzte Membranen karmoisinrot.

Tetramethyl-p-Phenylendiamin

$$C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 & (1) \\ N(CH_3)_2 & (4) \end{matrix}.$$

Weiße Blätter. Smp. 51°. Sdp. 260°. Schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heißem und verdünntem Weingeist, sehr leicht in Chloroform und Aether.

Wird durch aktiven Sauerstoff blau, dann rot; zuletzt Entfärbung.

Tetramethyldiamino-p-Diphenylmethan

$$C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Blätter (aus Weingeist). Smp. 90—91°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in Aether.

Ein mit der weingeistigen oder methylalkoholischen Lösung getränktes Papier färbt sich mit Ozon violett, mit Stickstoffdioxyd stroh-

---

[1]) Nietzki, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 2237.

[2]) Caro, D.R.P. 1886 (15. Dez. 1877).

[3]) Möhlau, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 2011.

gelb, mit Chlor und Brom blau. Mit Wasserstoffperoxyd tritt keine Färbung ein.

Naphthylendiamine (1,2-Diaminonaphthaline) $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$.

1,2-Naphthylendiamin. Silberglänzende rhombische Blättchen (aus heißem Wasser). Smp. 95—96°. Schwer in kaltem Wasser löslich, besser in heißem, gut in Weingeist und Aether. Wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit Eisenchlorid grün.

1,3-Naphthylendiamin. Blättchen. Smp. 96°.

1,4-Naphthylendiamin. Smp. 120°.

1,5-Naphthylendiamin. Prismen (aus Aether). Smp. 189,5°. Fast unzersetzt sublimierbar. Nicht in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser löslich, leicht in Aether und Chloroform. Gibt in Wasser suspendiert mit Eisenchlorid blauviolette Färbung und später ebensolchen Niederschlag. Die verdünnte weingeistige Lösung wird durch 1 Tropfen Isoamylnitrit + 1—2 Tropfen Salzsäure vorübergehend blau bis blauviolett. Ruft am Körper bei Berührung Juckreiz hervor.

1,6-Naphthylendiamin. Kurze Nadeln (aus Wasser). Smp. 77,5°. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser mit Fluoreszenz löslich, schwer in Aether, leicht in Weingeist.

1,7-Naphthylendiamin. Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Wasser). Smp. 117,5°. Schwer in Wasser, kaum in Aether löslich.

1,8-Naphthylendiamin. Smp. 66,5°. Beim weiteren Erhitzen unzersetzt flüchtig. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit Eisenchlorid dunkelbrauner Niederschlag.

2,6-Naphthylendiamin. Blättchen (aus Wasser). Smp. 216°. Schwer in Wasser löslich, wenig in Weingeist und Aether. Wäßrige Lösung mit Eisenchlorid grün, beim Erwärmen blau.

2,7-Naphthylendiamin. Atlasglänzende Blätter (aus Wasser). Smp. 159°.

Benzidin (4, 4′-Diaminodiphenyl)

$$C_{12}H_{12}N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Smp. 127,5 bis 128° (122°). Sdp. 400—401° (740 mm). Löslich in 5000 Teilen Wasser von 14° und ca. 100 Teilen siedendem; ferner in 45 Teilen absolutem Aether, auch in Eisessig und verdünnter Salzsäure, daraus durch Ammoniak fällbar.

Schwer löslich sind:

Sulfat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$. Glänzende, kleine Schuppen, fast unlöslich in siedendem Wasser und Weingeist.

Oxalat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Weingeist.

Chromat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$. Tiefblauer Niederschlag aus verfilzten Nadeln. Empfindlichkeit bei Fällung mit Kaliumbichromat 1 : 50000.

Farbenreaktionen: Benzidin ist dadurch ausgezeichnet, daß

es mit Oxydationsmitteln blaue oder grüne Verbindungen gibt. So wird die Lösung in Eisessig nach Verdünnung mit Wasser durch Bleiperoxyd blau, mit Bromwasser blau und grün; auf Zusatz von mehr Bromwasser erfolgt Abscheidung eines braunen Niederschlags.

Aehnliche Färbungen entstehen mit Blutfarbstoff und Wasserstoffperoxyd in der essigsauren Benzidinlösung.

Aminoalkohole.

Meist Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch, die ohne Zersetzung destilliert werden können. Sie geben Niederschläge mit einigen Alkaloidfällungsmitteln und entfärben in saurer Lösung sofort Kaliumpermanganat und Bromwasser.

Aminoäthylalkohol $C_2H_7ON = NH_2 . CH_2 . CH_2OH$. Farbloses, dickflüssiges, basisches Oel. Sdp. 171° (757 mm, korr.). Spez. Gew. 1,022 (20°). Mischbar mit Wasser und Weingeist; löslich in Chloroform, in ca. 100 Teilen Aether, wenig in Benzol. Fällt aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Aetzkali nicht aus.

Gibt Fällung mit Phosphorwolframsäure und Pikrolonsäure, aber (als Hydrochlorid) nicht mit Kaliumwismutjodid und Sublimat (Unterschied von Cholin) (Trier)[1]. Ein weiterer Unterschied gegenüber Cholin beruht darin, daß mit salpetriger Säure Stickstoff entwickelt wird. Gibt nach Vermischen mit Zinkstaub beim Erhitzen Dämpfe, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben (Trier).

Chloroaurat $C_2H_8ON . AuCl_4$. Lange, optisch-zweiachsige Nadeln (aus Wasser). Smp. ca. 190° (unter vorhergehendem Sintern).

Pikrolonat $C_{12}H_{15}O_6N_5 = C_2H_7ON . C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln, die sich, rasch erhitzt, bei ca. 225° zersetzen. Schwer in Wasser löslich, ferner in ca. 100 Teilen heißem und 400—500 Teilen kaltem Weingeist.

Aminophenole.

Aminophenole bilden keine Phenylate mehr, verbinden sich aber wie die aromatischen Amine mit Säuren zu Salzen. Sie zersetzen sich leicht und sind besonders leicht oxydierbar. Viele werden in der Photographie als Entwickler benützt[2].

---

[1]) Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. 85 (1913) 372.

[2]) Das ***Adurol,*** ebenfalls ein photographischer Entwickler, ist kein Aminophenol, sondern ein Chlorhydrochinon. Smp. des Handelspräparats 98—99°. Reaktionen: 1. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid zuerst vorübergehend blau, zuletzt braungelb. 2. Mit Silbernitrat tritt allmählich Reduktion unter vorübergehender Blaufärbung der Flüssigkeit ein. 3. Mit alkalischer Kupferlösung erhitzt: Keine Abscheidung von Kupferoxydul, nachträglich Verfärbung. 4. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Salpetersäure gelb.

I. Aminogruppe im Kern.

Aminophenole.

o-Aminophenol $C_6H_7NO = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{NH_2\ (2)}$. Rhombische, sublimierbare Schuppen. Smp. 170°; 174°. Leicht in Aether, schwerer in Weingeist und Wasser löslich. Geht durch Oxydationsmittel in braune Farbstoffe über.

p-Aminophenol $C_6H_7NO = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{NH_2\ (4)}$. Im „Rodinal" (photographischer Entwickler). Blättchen. Smp. 184° (unter Zersetzung). Sublimiert teilweise unzersetzt. Löslich in 90 Teilen Wasser von 0° und 22 Teilen absolutem Alkohol von 0°; auch in Alkalien. Ist sehr leicht oxydierbar. Die wäßrige Lösung geht deshalb schon an der Luft in einen Körper der Zusammensetzung C_6H_5NO über (fadenartige, dunkelgrüne, rotschimmernde Kriställchen. Smp. unter Zersetzung 228°). Die alkalische Lösung wird an der Luft rasch blau [1]).

Oxydationsmittel, z. B. Bleiperoxyd oder Chromsäure, führen in saurer Lösung in Chinon (kenntlich am Geruch, vgl. auch S. 408) über.

Eine Lösung des Hydrochlorids läßt, in verdünnte Chlorkalklösung gegossen, eine violette Färbung entstehen, die beim Umschütteln in Grün übergeht (Lossen) [2]).

Eisenchlorid: Rasch vorübergehend blau, dann braun.

Bromwasser: Weißlicher Niederschlag.

Nachweis von p-Aminophenol in Handelsmetol (Nicolle) [3]).

Man schüttelt 1 g Metol mit 2—3 ccm reiner konzentrierter Salzsäure. Das nach einigen Minuten nicht klar Gelöste ist p-Aminophenol.

Metol. Ein Methyl-p-aminophenol oder die entsprechende m-Kresolverbindung. Photographischer Entwickler.

Das Handelspräparat zeigt folgende Eigenschaften: Weiße Kristalle, die bei ca. 230° unter Zersetzung schmelzen.

Reaktionen:

1. Die wäßrige Lösung wird mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung allmählich violett.

---

[1]) Blaufärbung (Zone) tritt auch ein, wenn man die wäßrige Lösung des p-Aminophenols auf (Spuren von Salpetersäure enthaltende?) konzentrierte Schwefelsäure schichtet; beim Umschütteln färbt sich dann die ganze Flüssigkeit blau.

[2]) Lossen, Ann. Chem. **175** (1875) 296.

[3]) Nicolle, Moniteur scientif. [4] **23** 173, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **50** (1911), 386.

2. Mit Silbernitrat entsteht rasch ein flimmernder weißer, dann grau werdender Niederschlag; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rubinrot.

3. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen reduziert.

4. Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure gelbgrün.

5. Die angesäuert mit Natriumnitrit versetzte Flüssigkeit zeigt nach Zusatz von Alkali und α-Naphthol von oben her auftretend zunächst blaue, später rubinrote Färbung.

Edinol (wahrscheinlich m-Aminooxybenzylalkoholchlorid). Gelbliches Pulver. Photographischer Entwickler.

Reaktionen:

1. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid zunächst vorübergehend violettrot, zuletzt stark violett.

2. Mit Silbernitrat weiße Fällung; beim Erhitzen erfolgt Reduktion nur bei Gegenwart von Ammoniak.

3. Beim Erhitzen mit alkalischer Kupferlösung tritt Verfärbung, aber keine Abscheidung von Kupferoxydul ein.

4. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Salpetersäure gelb.

5. Die wie oben (5.) diazotierte Flüssigkeit wird nach Zusatz von Alkali mit α-Naphthol rubinrot.

Amidol. Ein Diaminophenolhydrochlorid

$$C_6H_8ON_2 \cdot 2\,HCl = C_6H_3{<}^{OH}_{(NH_2)_2} \cdot HCl.$$

Photographischer Entwickler.

Reaktionen:

1. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid tief himbeerfarben.

2. Silbernitrat ruft sofort weiße Fällung hervor; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit schwach rosa.

3. Auf Zusatz von Kupfersulfat sofort braunrote Färbung; mit alkalischer Kupferlösung erhitzt Verfärbung ohne Abscheidung von Kupferoxydul.

4. Mit Natronlauge sofort rötlich.

5. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Salpetersäure tiefrot.

6. Die angesäuerte Lösung gibt mit Natriumnitrit sofort Rotfärbung.

Eugatol. Mischung der Natriumsalze der o-Aminophenolsulfosäure und der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure.

Eine mit Salzsäure angesäuerte verdünnte Lösung des Eugatols gibt nach H. Kreis[1]) folgende Reaktionen:

1. Auf Zusatz von Bromwasser (auch Eisenchlorid oder Natriumhypochlorit) entsteht eine weinrote Färbung, die allmählich durch Violett und Blau in Grün übergeht.

2. Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid Blaufärbung.

3. Mit Anilinwasser und dann mit Eisenchlorid Blaufärbung, die allmählich in Blaugrün übergeht.

---

[1]) Kreis, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **44** (1906) 830, 858.

4. Mit Carbolwasser und Eisenchlorid sehr intensive Blaufärbung (Unterschied von p-Phenylendiamin).

Eikonogen (1-Aminonaphthol-2-sulfonsaures Natrium)

$$C_{10}H_8NSO_4Na = OH \,.\, C_{10}H_5NH_2SO_3Na.$$

Photographischer Entwickler.

Die Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure Niederschlag der freien Säure.

1-Aminonaphthol-(2)-sulfonsäure. Grauweiße Nadeln oder Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (auch in kochendem) und in Weingeist, unlöslich in Aether.

Eikonogen selbst gibt folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid allmählich rotbraun. Mit Silbernitrat weiße Trübung, dann Reduktion. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen reduziert.

Die schwach violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure blutrot.

Mit Diazobenzolsulfosäure tritt (ohne Natronlauge) eine allmählich stärker werdende Rotfärbung ein.

II. Aminogruppe in der Seitenkette.

p-Oxyphenyläthylamin

$$C_8H_{11}NO = C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 & (4) \end{cases}.$$

Im Mutterkorn, in Fäulnisprodukten, auch im Emmentaler Käse.

Hexagonale Blättchen (aus Weingeist). Smp. 161°. Sdp. 179 bis 181° (8 mm). Löslich in 95 Teilen Wasser (15°), in 10 Teilen kochendem Weingeist, auch in Aether löslich, schwer in Benzol und Xylol.

Verhält sich in seinen Reaktionen ähnlich dem Tyrosin, mit dem es die Reaktionen von Millon und Mörner gemeinsam hat (siehe S. 630; 1 u. 631; 7).

Hydrochlorid $C_8H_{11}NO \,.\, HCl$ (Tyramin). Weißes, aus kleinen Blättchen bestehendes Pulver. Smp. 268—270° (Zersetzung). Leicht in Wasser löslich. Mit Eisenchlorid violettrote Färbung.

Pikrat $C_{14}H_{14}N_4O_8 = C_8H_{11}NO \,.\, C_6H_3N_3O_7$. Prismen. Smp. 200°.

Hordenin (p-Oxyphenyldimethyläthylamin)

$$C_{10}H_{15}NO = C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, N(CH_3)_2 & (4) \end{cases}.$$

In Gerstenkeimlingen.

Farblose, fast geschmacklose Prismen. Smp. 117,8°. Sublimiert

bei weiterem Erhitzen ohne Zersetzung. Optisch inaktiv. Wenig löslich in Wasser, noch weniger in Ligroin; leicht löslich in Weingeist, Chloroform, Aether, auch in heißem Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Benzol. Auch in überschüssigem Alkali löslich.

Rötet Phenolphthalein, bläut Lackmus und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus. Konzentrierte Schwefelsäure gibt keine Färbung. Permanganat wird in saurer Lösung in der Kälte reduziert, ammoniakalisches Silber in der Hitze, ebenso Jodsäure.

Die neutralisierte Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Gibt Niederschläge mit vielen Nitroverbindungen.

Mikrochemie: Mit Trinitrokresol und Trinitrothymol entstehen nach einigen Minuten gelbe vierstrahlige Kristalle mit parallelen seitlichen Verzweigungen, deren Länge vom Zentrum zur Peripherie hin abnimmt; mit Pikrinsäure entsteht zuerst eine emulsionsartige Trübung, dann würfelförmige Kristalle (Rosenthaler und Görner)[1].

Epinin (3,4-Dihydroxyphenyläthylmethylamin)

$$C_9H_{13}NO_2 = C_6H_3 < \begin{matrix} (OH)_2 \qquad\qquad\qquad (3,4) \\ CH_2 . CH_2 . NH . CH_3 \ (1) \end{matrix}$$

Farblose Kristalle. Smp. 188—189°. Blutdrucksteigernd.

Adrenalin (Suprarenin, Epinephrin, o-Dioxyphenyläthanolmethylamin) $C_9H_{13}NO_3$ = [Benzolring mit C.CHOH.CH₂.NH.CH₃, OH, OH]. Wirksamer Bestandteil der Nebennieren.

Farblose Nädelchen. Smp. 212° (unter Zersetzung). Sehr schwer löslich in kaltem und auch nur wenig in heißem Wasser, kaum in Weingeist; leicht in Säuren und Alkalien. Unlöslich in Benzol, Aether u. dgl. (das Hydrochlorid ist leicht in Wasser löslich).

Linksdrehend $[\alpha]^D_{19,8} = -51,40°$.

Wird aus saurer Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen. Aetzalkali zersetzt rasch.

Reaktionen:

1. Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rasch wieder verschwindende Grünfärbung.

2. Durch Oxydationsmittel tritt, besonders bei Gegenwart von Alkali, Rotfärbung ein, so wenn man je einen Tropfen Kupfersulfat- und Cyankaliumlösung zusetzt (Krull)[2], ferner, wenn man zuerst Chlor-

[1] Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 340.

[2] Krull, Pharm. Weekblad **1906**, 1208, nach Pharm. Ztg. **52** (1907) 115.

wasser und dann Ammoniak zusetzt (Krauß)[1]), auch durch Merkurisalze, Ferricyankalium, Jod, Jodsäure. Letztere wird zuerst zu Jod reduziert. Die Reaktion verläuft dann folgendermaßen: Setzt man zu der wäßrigen Lösung von ein wenig Jodsäure Chloroform und dann Suprarenin, so färbt sich beim Umschütteln das Chloroform rosa. Diese Färbung verschwindet nach einiger Zeit, und die wäßrige Flüssigkeit färbt sich rosarot (Krauß). Die rote Färbung tritt ebenfalls auf, wenn man Adrenalinlösung mit dem gleichen Volumen $\frac{n}{1000}$-Kaliumbijodatlösung und einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Empfindlichkeit 1 : 300 000 (S. Fränkel und R. Allers)[2]).

3. Mit Formaldehyd-Schwefelsäure anfangs rosarot, später kirschrot (Krauß)[1]).

4. Adrenalin wirkt stark reduzierend, so auf ammoniakalische Silberlösung, Goldchlorid und Neßlers Reagens.

5. Erwärmt man mit Chloral und Kalilauge, so tritt der Geruch nach Isonitril auf (siehe S. 466 u. 458), weil zunächst Methylamin entsteht (Finnemore).

Goldgehalt der Chloroaurate der Amine.

(Anordnung nach sinkendem Goldgehalt.)

Amin	Formel des Chloroaurats	Mol. Gewicht	Gehalt an Au in Prozent
Methylamin	CH_6NAuCl_4	371,10	53,14
Piperazin	$C_4H_{12}N_2 . 2\,AuCl_4$	766.20	51,48
Putreszin	$C_4H_{14}N_2 . 2\,AuCl_4$	768,21	51,34
Dimethylamin	$C_2H_8NAuCl_4$	385,11	51,21
Allylamin	$C_3H_8NAuCl_4$	397,11	49,69
Trimethylamin Propylamin Isopropylamin	$C_3H_{10}NAuCl_4$	399,13	49,40
Neuridin	$C_5H_{16}N_2\,2\,AuCl_4$	782,23	50,42
Cadaverin	$C_5H_{16}N_2 . 2\,AuCl_4$	782,23	50,42
Butylamine	$C_4H_{12}NAuCl_4$	413,15	47,73
Neurin	$C_5H_{12}NAuCl_4$	425,15	46,38
Amylamine	$C_5H_{14}NAuCl_4$	427,16	46,16
Diallylamin	$C_6H_{12}NAuCl_4$	437,15	45,11
Hexylamine Triäthylamin	$C_6H_{16}NAuCl_4$	441,18	44,69
Cholin	$C_5H_{14}NOAuCl_4$	443,16	44,49
Muskarin	$C_5H_{14}NO_2AuCl_4$	459,16	42,95
Oktylamine	$C_8H_{20}NAuCl_4$	469,21	42,03
Triallylamin	$C_9H_{16}NAuCl_4$	477,18	41,32

[1]) Krauß, Apotheker-Ztg. **23** (1908) 701; Biochem. Zeitschr. **12** (1909) 131.
[2]) S. Fränkel u. R. Allers, Biochem. Zeitschr. **18** (1909) 40.

Platingehalt der Chloroplatinate der Amine.

(Anordnung nach sinkendem Platingehalt.)

Amin	Formel des Chloroplatinats	Mol. Gewicht	Gehalt an Pt in Prozent
Aethylendiamin	$C_2H_{10}N_2PtCl_6$	470,06	41,52
Methylamin	$C_2H_{12}N_2PtCl_6$	472,08	41,35
Piperazin	$C_4H_{12}N_2PtCl_6$	496,08	39,35
Putreszin	$C_4H_{14}N_2PtCl_6$	498,09	39,19
Dimethylamin	$C_4H_{16}N_2PtCl_6$	500,11	39,03
Neuridin, Cadaverin	$C_5H_{16}N_2PtCl_6$	512,11	38,11
Allylamin	$C_6H_{16}N_2PtCl_6$	524,11	37,24
Trimethylamin, Propylamin, Isopropylamin	$C_6H_{20}N_2PtCl_6$	528,14	36,96
Butylamine	$C_8H_{24}N_2PtCl_6$	556,17	35,09
Neurin	$C_{10}H_{24}N_2PtCl_6$	580,17	33,64
Amylamine	$C_{10}H_{28}N_2PtCl_6$	584,20	33,41
Anilin	$C_{12}H_{16}N_2PtCl_6$	596,11	32,74
Diallylamin	$C_{12}H_{24}N_2PtCl_6$	604,17	32,31
Hexylamine, Triäthylamin	$C_{12}H_{32}N_2PtCl_6$	612,24	31,88
Cholin	$C_{10}H_{28}N_2O_2PtCl_6$	616,20	31,68
Methylanilin	$C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$	624,14	31,28
Muskarin	$C_{10}H_{28}N_2O_4PtCl_6$	648,20	30,12
Dimethylanilin	$C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$	652,17	29,93
Oktylamine	$C_{16}H_{40}N_2PtCl_6$	668,30	29,20
Triallylamin	$C_{18}H_{32}N_2PtCl_6$	684,24	28,53

Aromatische Hydrazine.

Diese vom Hydrazin $NH_2 . NH_2$ durch Substitution sich ableitenden Körper zeichnen sich durch starkes Reduktionsvermögen aus, sowie dadurch, daß sie mit sehr vielen Verbindungen, welche die Gruppe —CO enthalten, charakteristische, schwer lösliche Verbindungen geben. Näheres darüber siehe bei einzelnen Aldehyden und Ketonen, auch S. 108.

Oxyaldehyde und Oxyketone, deren CHOH-Gruppe der CO- oder CHO-Gruppe unmittelbar benachbart ist, können Osazone bilden (vgl. S. 174).

Primäre Hydrazine reduzieren alkalische Kupferlösung in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoff.

Phenylhydrazin (Hydrazinobenzol)

$$C_6H_8N_2 = C_6H_5NH . NH_2 (+ \frac{1}{2} H_2O).$$

Farblose, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte zu monoklinen Tafeln. Smp. $+24,1^0$. Sdp. $243,5^0$ (i. D.).

Mit Wasserdämpfen flüchtig. Spez. Gew. 1,107 (10°). Schwer löslich in kaltem Wasser, auch in heißem nur wenig löslich. Mischbar mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol.

Alkalische Kupferlösung wird bereits in der Kälte reduziert; unter Entwicklung von Stickstoff werden Benzol und Anilin gebildet.

Aus der konzentrierten Lösung des Hydrochlorids fällt rauchende Salzsäure dasselbe fast quantitativ aus (Unterschied und Trennung von Anilin).

Zum Nachweis sind geeignet:

1. Das Glykosazon, siehe S. 194.
2. Das 2, 4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon

$$C_{13}H_{10}N_4O_4 = C_6H_3(NO_2)_2 . CH : N . NH . C_6H_5.$$

Man gießt die weingeistige Lösung des Aldehyds zu der wäßrigen Lösung von essigsaurem oder salzsaurem Phenylhydrazin und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Blutroter, äußerst voluminöser, flockiger Niederschlag. Smp. bei langsamerem Erhitzen 216°, bei schnellerem um 232° (Empfindlichkeit 10 ccm 1 : 1 000 000).

3. Die Hydrazone von Benzaldehyd und Zimtaldehyd können gleichfalls herangezogen werden (siehe S. 132 u. 135).

Mikrochemie: In einer Lösung von Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat bringt Furfurol eine rasch kristallinisch werdende Trübung hervor: Rechtwinklige Blättchen und gestreckte Sechsecke, in weniger verdünnten Lösungen größere, unregelmäßig geformte und zu Sternen verwachsene Blättchen (Behrens)[1].

p-Bromphenylhydrazin $C_6H_7BrN_2 = C_6H_4Br . NH . NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Smp. 105—106°. Charakteristisch ist das p-Bromphenylhydrazon der Arabinose (siehe S. 182).

p-Nitrophenylhydrazin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_4NO_2 . NH . NH_2$. Orangerote Blättchen oder Nadeln. Smp. 157° (Zersetzung). Charakteristisch ist u. a. das p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (siehe S. 123) und das des Acetons (siehe S. 154).

as-Methylphenylhydrazin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 . N . CH_3 . NH_2$. Flüssig. Sdp. 227° (i. D. 745 mm). Charakteristisch ist das Methylphenylhydrazon der Galaktose (siehe S. 200).

β-***Naphthylhydrazin*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7NH . NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Smp. 124—125°. Schwer in Aether, leicht in heißem Weingeist löslich. Zum Nachweis kann die Verbindung mit Glykose (siehe S. 194) oder mit Galaktose (siehe S. 200) herangezogen werden.

---

[1]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Anal. Org. T. III, S. 23.

Aromatische Diazoverbindungen R . N : N . X[1]).

Wenig beständige, meist in Lösung zur Anwendung gebrachte Verbindungen. Von ihren zahlreichen Reaktionen seien hier nur folgende erwähnt:

1. Beim Erhitzen mit Wasser geben sie Stickstoff ab unter Bildung von Phenolen, z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolsulfat}}{C_6H_5.N_2.SO_4H} + H_2O = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH} + N_2 + H_2SO_4$$

2. Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht Kohlenwasserstoff und Aldehyd, z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5.N_2.NO_3} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + N_2 + \underset{\text{Acetaldehyd.}}{C_2H_4O} + HNO_3$$

3. Mit Phenolen in alkalischer Lösung geben die Diazoverbindungen farbige Oxyazoverbindungen (siehe S. 236), z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5.N_2.NO_3} + \underset{\text{Phenolkalium}}{C_6H_5.OK} = \underset{\text{Oxyazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4OH} + KNO_3$$

4. Mit tertiären Aminen und m-Diaminen entstehen sofort farbige Aminoazoverbindungen (siehe S. 551), z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5.N_2.NO_3} + \underset{\text{m-Phenylendiamin}}{C_6H_4(NH_2)_2} = \underset{\text{Diaminoazobenzol.}}{C_6H_5N_2.C_6H_3(NH_2)_2} + HNO_3$$

5. Versetzt man die wäßrige Lösung eines Diazokörpers mit überschüssigem Kaliumbisulfit, erhitzt zum Sieden, neutralisiert und gibt dann alkalische Kupferlösung hinzu, so tritt unter Stickstoffentwicklung Reduktion ein. Die Reaktion verläuft so, daß über eine Diazosulfosäure primäres Hydrazin (siehe S. 563) entsteht, das dann durch die alkalische Kupferlösung zersetzt wird.

Aromatische Azoverbindungen R . N : N . R.

Gelbrote oder rote beständige und kristallisierbare Körper. Zum Teil ohne Zersetzung destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Sie geben mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Salpetersäure) Azoxyverbindungen, mit Reduktionsmitteln (Schwefelammonium, Zinkstaub und Alkali) Hydrazoverbindungen.

---

[1]) X = OH oder Säurerest, z. B. $C_6H_5.N:N.NO_3$.

Die Aminoazo- und Oxyazoverbindungen sind in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich. Wasserlöslich sind die Sulfosäuren.

Durch Zinn und Salzsäure werden alle Azoverbindungen unter Bildung von zwei Aminoverbindungen an der Stelle der doppelten Stickstoffbindung aufgespalten, z. B.:

$$\underset{\text{Aminoazobenzol}}{C_6H_5 . N:N . C_6H_4 . NH_2} + 4\,H = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{1,4-Diaminobenzol.}}{NH_2 . C_6H_4 . NH_2}$$

Hierher gehörige Körper siehe Abschnitt „Farbstoffe“ (siehe S. 852 u. 866).

Siebzehnter Abschnitt.

Säurederivate organischer Basen.

I. Säurederivate von Aminen.

Da die Säurederivate der Amine durch Kochen mit Säuren oder Alkalien meist leicht verseift werden, so kann man nach dieser Behandlung die Reaktionen der zugrunde liegenden Basen erhalten. Vor dieser Behandlung versagen diejenigen Reaktionen, die an die Gegenwart einer freien Aminogruppe geknüpft sind, wie z. B. die Diazoreaktion der aromatischen Basen.

Ebenso sind nach dem Verseifen die Säuren leicht nachzuweisen, die Essigsäure z. B. nach Behrens als Uranylverbindung. Man dampft mit ein wenig Natronlauge zur Trockene, übersättigt den Rückstand mit Ameisensäure und gibt Uranylnitrat hinzu. Es entsteht Natrium-Uranylacetat (siehe S. 283).

Anilide.

Allgemeine Reaktion (J. Tafel)[1]. Löst man einige Milligramm der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure, so tritt auf Zusatz von ein wenig gepulvertem Kaliumbichromat eine Färbung ein. Acetanilid: rotviolett. — Propionanilid: blutrot. — Oxanilsäureester: fuchsinrot. Oxanilid: violett. — Oxalacetanilid: fuchsinrot. Benzanilid: violett.

Von den ähnlichen Reaktionen der Phenylhydrazide der Säuren, der Phenylhydrazone und Phenylosazone unterscheidet sich die Reaktion der Säureanilide dadurch, daß sie zwar durch Kaliumbichromat und Bleiperoxyd, nicht aber durch Eisenchlorid hervorgerufen wird.

Die Anilide können schon durch kurzes Kochen mit Salzsäure (auch mit Lauge) aufgespalten werden, die erhaltenen Flüssigkeiten zeigen dann die Reaktionen des Anilins (siehe S. 540).

Acetanilid (Acetylanilin, Antifebrin)

$$C_8H_9NO = C_6H_5NH . CH_3CO.$$

Farblose, blättrige, geruchlose, schwach brennend schmeckende

[1]) Tafel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 25 (1892) 412.

Kristalle. Smp. 113—114°; 117—120°. Sdp. 295°; 303,8° (760 mm). Löslich in etwa 22 Teilen siedendem Wasser und 179 Teilen Wasser von 25°, ferner in 3,5 Teilen Weingeist, 13 Teilen Aether (25°), 6 Teilen Chloroform (25°), 3,2 Teilen Aceton (30°), 40 Teilen Benzol (30°), 3 Teilen Eisessig (25°) und 200 Teilen Toluol (25°). Auch in konzentrierter Salzsäure löslich.

Reaktionen:

1. Gibt nach kurzem Kochen mit Lauge und etwas längerem mit Säure die Reaktionen der Essigsäure (die Essigätherreaktion mit Schwefelsäure und Weingeist unmittelbar) und des Anilins (siehe S. 540).

2. Die gesättigte wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen Niederschlag.

3. Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat vorübergehend rotviolett (siehe oben).

4. Kocht man Acetanilid eine Minute mit 15%iger Natronlauge, so erhält man nach dem Erkalten auf Zusatz von Natriumhypochlorit Violettfärbung.

5. Erhitzt man mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht Sulfanilsäure. Verdünnt man dann mit Wasser, diazotiert nach dem Erkalten durch Zusatz von Nitrit, so erhält man nach Zusatz von Alkali und Naphthol oder anderen Phenolen Azofarbstoffe (vgl. S. 236) (Lindo)[1].

Mikrochemische Reaktionen siehe S. 571.

Nachweis bei Gegenwart von Phenacetin u. dgl. siehe S. 571, bei Gegenwart von Exalgin, Methacetin und Phenacetin siehe S. 571.

Methylacetanilid (Methylantifebrin, Exalgin)

$$C_9H_{11}NO = C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3CO}.$$

Farblose Prismen. Smp. 102—104°; 101°. Sdp. 245°. Schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich. 1 g Methylacetanilid löst sich in 2 ccm Chloroform auf und wird daraus durch Zusatz von 20 ccm Petroläther nicht ausgeschieden (Unterschied von Acetanilid und Phenazetin) (Hirschsohn)[2]. Die gesättigte Lösung gibt mit Bromwasser milchige Trübung.

---

[1]) Lindo, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 354.

[2]) Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **29**, 17; Zeitschr. f. anal. Chem. **40** (1901) 684.

Gibt nach Verseifung (siehe bei Acetanilid) die Reaktionen des Methylanilins (siehe S. 543).

Mikrochemische Reaktionen siehe S. 571.

Unterscheidung von Acetanilid und Exalgin (V. Zotier)[1].

Man kocht 0,05 g Substanz 2 Minuten lang mit 10 Tropfen Salzsäure, und setzt nach dem Abkühlen noch 5 Tropfen Salzsäure und 1 Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlösung hinzu. Nach 10 Minuten gibt man 1 ccm Phenol und so viel konzentrierte Schwefelsäure hinzu, daß ein homogenes Gemisch entsteht. Uebersättigt man 0,5 ccm dieser Flüssigkeit mit Natronlauge, so wird die Lösung bei Exalgin blau, bei Acetanilid gelb.

Nachweis neben einigen anderen Verbindungen siehe S. 571.

Anilide anderer Fettsäuren siehe diese.

Anhang. ***Salophen*** (Acetyl-p-Aminophenolsalizylsäureester)

$$C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} O(C_6H_4OHCO) & (1) \\ NH(CH_3CO) & (4) \end{matrix}.$$

Farblose Blättchen. Smp. 187—188°. Unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Aetzalkalien löslich.

Die weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Die frisch bereitete Lösung in Lauge färbt sich mit Jodjodkalium sofort braunrot.

Die Lösung in Alkali färbt sich zunächst blau oder blaugrün; verschwindet die Färbung wieder, so läßt sie sich durch Schütteln (Aufnahme von Sauerstoff) wieder hervorrufen. Beim Kochen wird die Flüssigkeit rot. Säuert man dann an, so wird Salizylsäure frei, die man mit Aether aufnehmen kann. Die vom Aether abgetrennte Flüssigkeit gibt die Indophenolreaktion (siehe S. 541).

II. Säurederivate von Hydrazinen.

Diphenylcarbazid (s-Diphenylhydrazid der Kohlensäure)

$$C_{13}H_{14}N_4O = CO(NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5)_2.$$

Wird bei 151° rosa, schmilzt bei 169—170°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist, nicht in Aether. Geht durch Kochen (10 Minuten) mit weingeistiger Kalilauge in Diphenylcarbazon $C_{13}H_{12}N_4O$ über. Orangerote Nadeln. Smp. 157° (Zersetzung).

---

[1]) Zotier, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 52 (1913) 697.

Gibt mit sehr verdünnten Chromsäurelösungen violette Färbung, ebenso mit Kupfersalzen. Mit Merkurosalzen veilchenblau, mit Eisenoxydsalzen pfirsichblütenfarbig. Mineralsäuren und überschüssige organische Säuren stören.

Maretin (Karbaminsäure-m-Tolylhydrazid)

$$C_8H_{11}N_3O = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH . NHCONH_2 \end{matrix}.$$

Weißes geruch- und geschmackloses Pulver. Smp. 183—184°. Löslich in 1000 Teilen kaltem, etwa 100 Teilen siedendem Wasser und 100 Teilen Weingeist.

Reaktion: Man erwärmt 0,1 g Maretin in einem Reagenzglas vorsichtig über den Schmelzpunkt, bis sich Gasbläschen (Ammoniak) entwickeln, und nimmt mit Alkohol auf. Die eine Hälfte der Lösung versetzt man mit Natronlauge: Rotfärbung, die andere erwärmt man leicht nach Zusatz von Quecksilberchloridlösung (1 : 20): Violettblau.

Kryogenin (Carbaminsäureester des m-Phenylhydrazincarbonsäureamids oder m-Benzamidosemicarbazid)

$$C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CONH_2 & (1) \\ NH . NH . CO . NH_2 & (3) \end{matrix}.$$

Kristallinisches farbloses Pulver. Wenig in Wasser löslich. Geschmack bitterlich.

Mit Formalin-Schwefelsäure violettrote Färbung und grüne Fluoreszenz. Mit Bichromat-Schwefelsäure granatrot.

Versetzt man die konzentrierte weingeistige Lösung mit Formaldehyd, dann mit Wasser und 2—3 Tropfen Salzsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag.

III. Säurederivate von Aminophenoläthern.

Methacetin (Acetyl-p-Anisidin)

$$C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ NH . CH_3CO & (4) \end{matrix}.$$

Blättchen. Smp. 127°. Löslich in 12 Teilen siedendem Wasser, schwer in kaltem.

Mikrochemische Reaktionen und Nachweis neben einigen anderen Körpern siehe S. 571.

Phenetidide.

Nach der Verseifung mit Säure (siehe S. 567) treten die Reaktionen des Phenetidins (siehe S. 406) ein.

Phenacetin (Acetyl-p-Phenetidin)

$$C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4<^{OC_2H_5 \quad (1)}_{NH \, . \, CH_3CO \quad (4)}.$$

Farblose, glänzende, geruch- und geschmacklose Kristallblättchen. Smp. 134—135° (im Luftbad 135,5—136°). Löslich in 900 Teilen Wasser von 25° und 70 Teilen siedendem, in 16 Teilen Weingeist, 64 Teilen Aether (25°), 21 Teilen Chloroform (25°), 9,3 Teilen Aceton (30°), 153 Teilen Benzol (30°).

Reaktionen:

1. Erhitzt man Phenacetin mit 11%iger Salpetersäure, so erhält man eine gelbliche oder orange Lösung, die leicht gelbe glänzende Nadeln ausscheidet = o-Nitrophenacetin $C_6H_3(NO_2)<^{OC_2H_5}_{NH \, . \, CH_3CO}$. Smp. 103° (Autenrieth, Hinsberg)[1].

2. Kocht man Phenacetin kurze Zeit mit Salzsäure, so gibt die Flüssigkeit die Reaktionen des Phenetidins (siehe S. 406).

Mikrochemische Reaktionen siehe unten.

Nachweis von Acetanilid neben Phenacetin.

1. Die kalt gesättigte Lösung gibt Trübung mit Bromwasser.

2. Erhitzt man kurz mit Natronlauge und dann nochmals nach Zusatz von einigen Tropfen Chloroform, so tritt der Geruch nach Isonitril auf.

Nachweis von Phenetidin(salzen) in Phenacetin.

1. Der mit angesäuertem Wasser hergestellte Auszug färbt sich mit Chromsäure sofort violett.

2. Einer warmen Lösung von 0,5 g Substanz in 2 ccm Weingeist werden 5 ccm einer Jodjodkaliumlösung (0,01 Jod : 200 ccm) hinzugesetzt. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit rosenrot (Reuter-Goldmann)[2].

Erkennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin auf mikrochemischem Wege (H. Schoepp)[3].

Man löst in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure.

A. Man fügt zu einem Tropfen der Lösung etwas gesättigte Bromnatriumlösung und dann einen Kristall von chlorsaurem Kalium.

---

[1] Autenrieth u. Hinsberg, Arch. d. Pharm. **229** (1891) 456.

[2] Reuter-Goldmann, Pharm. Ztg. **36** (1891) 192, 208.

[3] H. Schoepp, nach Jahresber. d. Pharm. **1897**, 436.

Es entsteht ein amorpher Niederschlag. Nach Verlauf von etwa einer Minute setzt man einen Tropfen 20%igen Alkohols hinzu. Es scheiden sich zahlreiche Nadeln ab. (Acetanilid.)

B. 1. Zu einem Tropfen der Lösung gibt man Jodjodkalium. Es entsteht ein amorpher Niederschlag, der sofort mit einem Tropfen Wasser aufzunehmen ist. Dabei verändert sich der nicht in Wasser lösliche Teil des Niederschlags zu kristallinischen, braunen vierkantigen Blättchen. (Exalgin.)

2. Eine kleine Menge des trockenen Gemisches bringt man in einen Tropfen konzentrierte Jodwasserstoffsäure. Es bilden sich sofort braunrote, vierkantige oder rautenförmige Blättchen. (Exalgin.)

3. In einen Tropfen eines Gemisches gesättigter Jodnatriumlösung und Goldchloridchlorwasserstoffsäure bringt man eine kleine Menge des trockenen Gemenges. Es entstehen braune, vierkantige Blättchen. (Exalgin.)

C. 1. Zu einem Tropfen der salzsauren Lösung fügt man einen Tropfen 20%igen Alkohol und dann ein Kriställchen Kaliumchlorat. Nach einigen Minuten entsteht eine leichte Trübung, aus der sich Kristallrosetten oder Sternchen abscheiden. (Phenacetin.)

2. Zu einem Tropfen der Lösung fügt man ein wenig einer gesättigten Jodnatriumlösung. Nach einigen Minuten entstehen schöne, hellgelbe Nadeln. (Phenacetin.)

3. In einen Tropfen Jodwasserstoffsäure bringt man ein wenig des trockenen Gemenges. An die dabei nicht zur Auflösung gelangenden Kristalle setzen sich hellgelbe Nadeln an. (Phenacetin.)

D. 1. Zu einem Tropfen der salzsauren Lösung gibt man ein wenig gesättigte Kaliumdichromatlösung oder Chromsäure. Nach einigen Minuten scheiden sich zahlreiche kreuzförmige Kristalle ab, zuweilen erst nach dem Erwärmen. (Methacetin.)

2. Zu einem Tropfen der Lösung gibt man ein wenig konzentrierte Ferricyankaliumlösung und deckt das Deckglas sofort darüber. Es scheiden sich gelbe Kuben aus. (Methacetin.)

3. Zu einem Tropfen der Lösung fügt man etwas gesättigte Bromnatriumlösung und einen Kristall von Kaliumchlorat. Dann legt man das Deckglas auf den Mikroexsikkator. Beim Auftrocknen des Tropfens entstehen zahlreiche kreuzförmige Kristalle. (Methacetin.)

Triphenin (Propionyl-p-Phenetidin)

$$C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH \,.\, C_2H_5CO}$$

Smp. 120°.

Lactophenin (Lactyl-p-Phenetidin)

$$C_{11}H_{15}NO_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH\,.\,CH_3CHOH\,.\,CO \end{matrix}$$

Kristalle. Smp. 118°. Löslich in 500 Teilen kaltem und etwa 50 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist. Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid braunrot. Die wäßrige gesättigte Lösung gibt mit Bromwasser nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag von Dibrom-p-Lactylphenetidin. Smp. 164°.

Erwärmt man die Lösung des Lactophenins in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat, so tritt der Geruch nach Acetaldehyd (vom Milchsäurerest siehe S. 388) auf (Gadamer)[1].

Im übrigen verhält es sich ähnlich wie Phenacetin, auch gegen Salpetersäure, mit der es Mononitrolactylphenetidin (Smp. 96,5°) bildet.

Kryofin (Methylglykolyl-p-Phenetidin)

$$C_{11}H_{15}NO_3 + H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH\,.\,(CH_2OCH_3\,.\,CO) \end{matrix} + H_2O.$$

Smp. 98—99°.

Apolysin (Aconityl-p-Phenetidin)

$$C_{14}H_{15}NO_6 + H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH\,.\,(CO\,.\,CH:C\,.\,COOH\,.\,CH_2\,.\,COOH) \end{matrix} + H_2O.$$

Weißes Kristallpulver. Smp. 72° (wasserfrei 129°). Löslich in 55 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser.

Phenocoll (Aminoacetyl-p-Phenetidinhydrochlorid)

$$C_{10}H_{14}N_2O_2HCl = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NH\,.\,(CH_2\,.\,NH_2CO)\,.\,HCl \end{matrix}$$

Kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch, auf Zusatz von Natronlauge scheidet sie die freie Base (Smp. 95°) ab.

Die wäßrige Lösung gibt mit Pikrinsäure gelbe, mit Natriumhypochlorit weiße, sich rasch verfärbende Fällung. Gegen Salpetersäure und die Phenetidinreaktionen wie Phenacetin.

Phenoval (α-Brom-isovaleryl-p-Phenetidin)

$$C_{13}H_{18}O_2NBr = (CH_3)_2\,.\,CH\,.\,CHBr\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4O\,.\,C_2H_5.$$

Weiße, glänzende, geschmack- und geruchlose Nadeln. Smp. 149—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in 3 Teilen siedendem 96%igem Weingeist, in 35 Teilen kaltem Weingeist (bei 20°), sehr schwer in Aether und Essigäther, leichter in Chloroform. Hat man mit Salzsäure gekocht, so ist die Indophenolreaktion (siehe S. 541) positiv.

---

[1]) Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie (1909) S. 470.

Bei längerem Kochen von 0,2 g Phenoval mit 5 ccm Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform macht sich neben schwachem Isonitrilgeruch auch ein lavendelartiger Geruch bemerkbar[1]).

Thermodin (Phenacetin-Urethan)

$$C_{13}H_{17}NO_4 = C_6H_4\begin{cases} OC_2H_5 \\ N\begin{cases} CH_3CO \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Blättchen. Smp. 86—88°.

---

[1]) Pharmazeut. Ztg. 58 (1913) 1048.

Achtzehnter Abschnitt.

Heterocyclische Basen.

I. Mit einem N im Kern.

Pyrrol und Derivate.

Pyrrol $C_4H_5N = $ CH—CH / ‖ ‖ / CH CH / \ / / NH. Im empyreumatischen Teeröl, Steinkohlenteer und anderen empyreumatischen Produkten. Farblose chloroformartig riechende, an der Luft sich allmählich bräunende Flüssigkeit. Sdp. 130—131°. Spez. Gew. 0,9752 (12,5°); 0,96694 $\left(\frac{21^0}{4^0}\right)$. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, löslich in verdünnten Säuren, Weingeist und Aether.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren bildet sich Pyrrolrot. Mit Hofmanns Nickelcyanürreagens entsteht beim Schütteln ein kristallinischer, sich an der Luft allmählich bräunender Niederschlag $Ni(CN)_2NH_3 . C_4H_5N$.

Pyrrol-Cadmiumchlorid $4 C_4H_5N . 3 CdCl_2$. Durch Mischung der weingeistigen Lösung der Komponenten. Kristallpulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure.

Pyrrol-Quecksilberchlorid $C_4H_5N . 2 HgCl_2$. Kristallpulver, unlöslich in Wasser.

Tetrajodpyrrol $C_4J_4 . NH$. Durch Eingießen von Jodjodkalium in eine mit Alkali versetzte wäßrige Pyrrollösung. Eigenschaften siehe S. 473.

Reaktionen:

1. Läßt man die Dämpfe von Pyrrol auf ein mit Salzsäure befeuchtetes Hölzchen einwirken, so färbt sich dieses rot (Runge). Die Reaktion tritt noch mit einer großen Anzahl anderer Substanzen ein (Neuberg)[1].

---

[1]) Neuberg, Salkowski-Festschrift Berlin 1904, 271; nach Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 134.

2. Schüttelt man Pyrrol mit wäßriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure, dann entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der in Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich ist (V. Meyer)[1]. Thiophen reagiert ähnlich.

3. Pyrrol gibt Farbenreaktionen mit Chinonen (V. Meyer und O. Stadler)[2].

Die wäßrige Lösung von Chinon gibt mit Pyrrol sogleich einen violetten, in Wasser löslichen, mit Aether extrahierbaren Farbstoff. Versetzt man eine wäßrige Lösung von Chinon mit Pyrrol und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht sofort ein dunkelgrüner, in Aether unlöslicher Niederschlag; nimmt man Phenanthrenchinon, so ist der Niederschlag braun und löst sich in Chloroform mit rotvioletter Farbe.

Mit Chloranil in ätherischer Lösung tritt weinrote Färbung ein (Ciusa)[3].

4. Kocht man mit Alloxanlösung, so tritt violettbläuliche Färbung ein, die nach der Abkühlung in Rot und mit Natronlauge in Grün und Blau übergeht (Agrestini)[4].

5. Versetzt man 5 ccm wäßrige oder schwach weingeistige Pyrrollösung mit 0,2—0,3 ccm Lösung von Nitroprussidnatrium (5%ig) und 1 ccm Natronlauge, dann wird die Flüssigkeit grünlichgelb (mit Neigung zu Rot oder Grün, je nach dem Pyrrolgehalt) und dann langsam grün. Kocht man auf, dann tritt auf Zusatz von Eisessig Blaufärbung ein (Denigès)[5].

Gibt man zu obigem alkalischem Gemisch 2 ccm Salzsäure und kocht einige Augenblicke auf, so färbt sich die Flüssigkeit rot (Empfindlichkeit 1 mg : 1 Liter).

6. Pyrrol gibt Farbenreaktionen mit aromatischen Aldehyden (Denigès[5]) u. a.). Man verwendet 5 ccm weingeistige Lösung von Pyrrol + 0,2—0,3 ccm weingeistiger Aldehydlösung + 5 ccm Salzsäure.

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **16** (1883) 2974.

[2]) V. Meyer u. O. Stadler, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **17** (1884) 1034.

[3]) Ciusa, Atti d. R. Acc. dei Lincei Roma [5], **18** II (1909) 100.

[4]) Agrestini, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 631.

[5]) Denigès, Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 317.

Der in der Reaktion 5. (ohne Aufkochen) auf Zusatz von Eisessig entstehende Farbstoff ist nach E. Herzfeld braunrot und läßt sich mit Chloroform ausschütteln (Nachweis neben Indol, das bei derselben Reaktion einen nicht mit Chloroform ausschüttelbaren blauen Farbstoff liefert) (E. Herzfeld, Biochem. Zeitschr. **56** [1913] 82).

Vanillin: Rötlichgelb, dunkler werdend (Empfindlichkeit 0,1 bis 0,2 mg : 1 Liter).

Zimtaldehyd: Gelb in Grün übergehend. Absorptionsband bei D; D noch bis 5 mg : 1 Liter.

Dimethylaminobenzaldehyd[1]: Intensiv karminrot mit Absorptionsbändern in Rot und Blau.

Indol und Derivate.

Indol (Benzopyrrol) C_8H_7N = [Strukturformel: Benzolring aus CH, CH, CH, CH, C, C; anellierter Pyrrolring mit C—CH, CH, NH und C H]. Im ätherischen Oel von Jasmin, manchen Aurantiaceen; in den Fäces.

Glänzende Blättchen. Smp. 52°. Sdp. 253—254°. Riecht eigentümlich fäkalähnlich, in großer Verdünnung nach Blütenduft. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, leicht in Weingeist, Aether und Kohlenwasserstoffen.

Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in der Wärme führt Indol in Indoxyl, Isatin und Indigo über.

Pikrat $C_8H_7N . C_6H_3N_3O_7$. Rote glänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol löslich, fast unlöslich in Ligroin. Wird durch Ammoniak unter Rückbildung von freiem Indol zerlegt. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Zersetzung ein.

Natriumbisulfitverbindung. Man schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrig-weingeistiger Lösung von Natriumbisulfit. Weiße, aus Methylalkohol zu kristallisierende Blättchen, die mit Natriumcarbonat oder Ammoniak Indol liefern.

Beim Erhitzen mit Natriumamid oder Natrium- oder Aetzkali bilden sich Alkaliverbindungen des Indols, aus denen Wasser das Indol frei macht (R. Weißgerber)[2].

Reaktionen:

1. Die wäßrige Lösung gibt mit rauchender Salpetersäure (Nencki)[3] oder mit Salpetersäure und nachfolgend tropfenweisem Zusatz einer 2%igen Lösung von Kaliumnitrit (Salkowski)[4] eine rote

---

[1]) Mit Dimethylaminobenzaldehyd reagieren auch substituierte Pyrrole, die an einem Ring-C-Atom ein nicht substituiertes H-Atom besitzen (H. Fischer und Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 75 232).

[2]) Weißgerber, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 43 (1910) 3520.

[3]) Nencki, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 8 (1875) 722, 727, 1517.

[4]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8 (1884) 447.

Flüssigkeit und dann Niederschlag (kleine rote Nadeln von Nitrosoindolnitrat).

2. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung färbt Fichtenholz rot, ebenso die Dämpfe, wenn das Holz mit Salzsäure befeuchtet ist.

3. Farbenreaktionen mit Aldehyden:

a) p-Dimethylaminobenzaldehyd. 10 ccm einer Lösung des Indols in (reinstem!) Benzol versetzt man mit 2 ccm einer 5%igen weingeistigen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd, dann mit 0,5 ccm Salzsäure und schüttelt heftig. Die salzsaure Schicht färbt sich violettrot (Ehrlich)[1].

b) Vanillin in derselben Weise angewendet ruft eine rosenrote Färbung hervor. Will man mit Vanillin-Salzsäure Indol in Dämpfen nachweisen, so benutzt man Filtrierpapier, das man mit einer Lösung von 1 Teil Vanillin in je 50 Teilen Weingeist und rauchender Salzsäure befeuchtet hat. Bei geringen Mengen, wie sie im Duft von Blüten enthalten sind, kann die Färbung erst beim Trocknen eintreten (Steensma, Weehuizen)[2].

c) Setzt man zu 2 Teilen Flüssigkeit 1 Teil 2%ige weingeistige Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd, dann 25%ige Salzsäure, so wird die zunächst entstehende rote Farbe auf Zusatz von 2 Tropfen 1%igem Natriumnitrit allmählich dunkler (um nachher wieder zu verschwinden) (Steensma). Der rote Farbstoff geht in Amylalkohol über und zeigt intensiven Streifen im Gelbgrün.

d) Mit Formaldehyd-Schwefelsäure violettrote Färbung (Konto)[3], mit (glyoxalsäurehaltigem) Eisessig und Schwefelsäure rosarot (Dakin)[4]; mit Triformoxim-Schwefelsäure (siehe Reagentienliste) unter Abscheidung dunkler Körnchen Violettfärbung (Lewin)[5].

4. Mit Natriumnitroprussid und Aetzkali tritt Violettfärbung ein, die beständig ist, wenn man nachträglich mit Essigsäure übersättigt (Denigès).

5. Man schmilzt Indol mit wasserfreier Oxalsäure in einem

---

[1]) Ehrlich, Deutsche med. Wochenschr. **1901**, April; Blumenthal, Herschmann u. Jacoby, Biochem. Zeitschr. **19** (1909) 521.

[2]) Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** (1906) 25; Weehuizen, Pharm. Weekblad **45** (1908) 1325.

[3]) Konto, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **46** (1907) 270.

[4]) Dakin, Journ. of Biol. Chem. **2** 289, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **47** (1908) 458.

[5]) Lewin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 1796.

Glasröhrchen. Die Schmelze löst sich mit roter Farbe in Essigsäure (Angeli, Gnezda)[1].

6. Mit Chloranil beim Erwärmen in ätherischer Lösung rotbraune Färbung (Ciusa)[2].

Mikrochemie: Man versetzt die Lösung des Indols mit (möglichst geringem Ueberschuß an) Pikrinsäure. Das sich zunächst abscheidende Pikrat bringt man mit der Pikrinsäure mit einigen Tropfen Weingeist durch Verreiben mit einem Glasstab in Lösung: beim Verdunsten des Weingeists scheidet sich das Pikrat in deutlichen roten Nädelchen wieder aus (A. Hesse)[3].

Nachweis des Indols neben anderen Verbindungen.

Je nach dem Material wird man in verschiedener Weise vorgehen:

a) Aus faulenden Massen, Exkrementen u. dgl.[4]) wird man zunächst nach dem Ansäuern mit Essigsäure destillieren; das Destillat macht man mit Natronlauge alkalisch (um Phenole zu binden) und destilliert nochmals. Das zweite Destillat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Pikrinsäure versetzt. Indol und Skatol fallen als Pikrate aus. Diese zersetzt man nach dem Abfiltrieren mit Ammoniak und destilliert nochmals. Aus dem Destillat äthert man Indol und Skatol aus und läßt den Aether verdunsten. Den Rückstand nimmt man mit wenig absolutem Alkohol auf und versetzt die Lösung mit 8—10 Mol. Wasser. Das Indol bleibt gelöst, das Skatol fällt aus.

b) Das Jasminblütenöl versetzt A. Hesse[3]) mit ca. 10%iger Pikrinsäure und erwärmt bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlags auf 50—60°. Zu der erkalteten Lösung, aus der sich Indolpikrat ausscheidet, wird ein großer Ueberschuß von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und Pikrinsäure bestehender Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak- oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destilliert.

c) In ähnlicher Weise wie das Pikrat läßt sich auch die Verbindung mit Natriumbisulfit zur Abscheidung des Indols heranziehen.

---

[1]) Angeli, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **35** (1896) 212; Gnezda, Compt. rend. **128** 1584.

[2]) Ciusa, l. c. (S. 576 Anm. 3).

[3]) A. Hesse, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 2611.

[4]) Nach O. Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chem. 6. Aufl. (1907) 403.

d) Wäßrige Flüssigkeiten schüttelt man mit Aether aus, löst dessen Verdunstungsrückstand in wenig Wasser und erhitzt nach Zusatz von gleichviel Wasserstoffperoxyd 2—3 Minuten auf dem Wasserbad bis zum Eintritt grünlichgelber Färbung. Das aus dem Indol durch Oxydation entstandene Indoxyl schüttelt man mit Amylalkohol aus, dampft diesen ab und erhitzt den Rückstand mit Isatinsalzsäure. Infolge der Bildung von Indigrot tritt Rotfärbung ein (Porcher)[1]. Vgl. auch S. 582.

e) In Steinkohlenteerölen. Der bei 240—260° siedende, von Basen und Phenolen in üblicher Weise befreite Anteil wird mit Aetzkali oder Natrium auf 190—200° oder mit Natriumamid auf 150—160° erhitzt. Es bilden sich die Alkaliverbindungen des Indols als feste Massen, von denen man das unangegriffene Teeröl mechanisch und zuletzt durch Waschen mit Benzol abtrennt. Durch Wasser wird die Indolverbindung zerlegt. Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten das dann noch durch fraktionierte Vakuumdestillation zu reinigende Indol zurückläßt (R. Weißgerber)[2].

Skatol (3-Methylindol) C_9H_9N = [Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Pyrrolring; C.CH_3, CH, NH]. Häufiger Begleiter des Indols.

Glänzende Blättchen (aus Ligroin). Smp. 95°, 93,5°. Sdp. 265 bis 266° (i. D. bei 755 mm). Geruch (des aus Fäces Gewonnenen) intensiv fäkal; künstlich gewonnenes soll geruchlos sein. Mit Wasserdämpfen leichter flüchtig als Indol. In Wasser, auch in siedendem, schwerer löslich als Indol; leicht löslich in Weingeist und Aether.

Das Verhalten des Skatols entspricht im großen ganzen dem des Indols. Es gibt unter anderem auch ein Pikrat. Zersetzt man es mit Natronlauge und destilliert, so wird das Skatol zum Unterschied vom Indol nicht zersetzt. Andere Eigenschaften des Skatols, die für die Unterscheidung von Indol in Betracht kommen, sind (vgl. die Reaktionen des Indols):

1. Gibt die Nencki-Salkowskische Nitrosoreaktion nicht.

2. Eine mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung von Skatol färbt Fichtenholz nicht; wird aber ein mit der Skatollösung befeuchtetes Holz in starke Salzsäure gebracht, dann färbt es sich kirschrot und später violett.

---

[1]) Porcher, Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 526.

[2]) Weißgerber, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 3520.

3. Bei der Reaktion von Steensma (siehe Indol 3c) wird die Flüssigkeit zunächst blauviolett, auf Nitritzusatz dunkelblau (Reaktion nicht immer sicher).

4. Mit Nitroprussidnatrium und Aetzkali gelblich; erst nach Kochen mit Essigsäure tritt Violettfärbung ein (Legal-Salkowski)[1].

5. Unterschichtet man eine Mischung von 3 Tropfen Skatollösung und 3 Tropfen (aldehydfreiem) Methylalkohol mit gleichem Raumteil konzentrierter Schwefelsäure, die auf 100 g 1 Tropfen 1%ige Ferrisulfatlösung enthält, so bildet sich ein violettroter Ring; beim Umschütteln wird die ganze Flüssigkeit ebenso gefärbt. Indol negativ. Empfindlichkeit für die Ringprobe 1 : 1000000 (Takaoki Sasaki)[2].

6. Mit konzentrierter Salzsäure wird Skatol violett; beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht purpurrote Färbung (Ciamician-Magnanini)[3].

Nachweis des Skatols neben anderen Verbindungen.

Ueber Isolierung und Trennung von Indol siehe S. 579.

Zum Nachweis neben Indol können die Reaktionen 3 u. 5 dienen.

Man kann auch zunächst Indol und Skatol voneinander trennen, indem man mit β-naphthochinonmonosulfosaurem Natrium behandelt. Das Indol verbindet sich damit zu einer blauen Substanz. Das Skatol kann mit Wasserdämpfen abdestilliert und im Destillat nachgewiesen werden (C. A. Herter und M. L. Foster)[4].

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$ = $C_6H_4<$ C . O . SO_2OH / CH / NH $>$.

Als Kaliumsalz (Harnindican) im Harn[5]) von mit Indol gefütterten Tieren.

Farblose glänzende Tafeln oder Blättchen, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Wird durch Mineralsäuren leicht verseift, das dabei entstehende Indoxyl geht bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxydationsmitteln in Indigo über. Darauf beruhen die meisten Reaktionen:

---

[1]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8 (1884) 448.

[2]) Takaoki Sasaki, Biochem. Zeitschr. **23** (1910) 402.

[3]) Ciamician-Magnanini, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **21** (1888) 1928.

[4]) Herter u. Foster, Journ. of Biol. Chem. **2** (1906) 267.

[5]) Nach v. Stanford (Zeitschr. f. physiol. Chem. 87 [1913] 188) kommen andere zu Indigo oxydierbare Substanzen im menschlichen Harn vor.

1. Die mit konzentrierter Salzsäure versetzte Lösung bildet auf Zusatz von verdünnter Chlorkalklösung (tropfenweise, Ueberschuß vermeiden) Indigo (Jaffé)[1], ebenso auf Zusatz von Salzsäure, die wenig Eisenchlorid (Obermayers Reagens)[2] oder Kupfersulfat enthält. In letzterem Fall braucht die Reaktion längere Zeit.

Der entstandene Indigo (vgl. S. 883) kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

2. Kocht man mit Isatinsalzsäure, so tritt infolge Bildung von Indigrot Rotfärbung ein (Bouma)[3]. Der Farbstoff kann gleichfalls mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

Skatoxylschwefelsäure $C_9H_9NSO_4 = C_6H_4\langle\{C . CH_3 \; ; \; CO . SO_3H\} ; NH\rangle$.

Das Kaliumsalz bildet Knollen oder Prismen, die in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid violett, mit konzentrierter Salzsäure rot.

Skatoxylhaltige Harne werden mit Salzsäure (ohne Oxydationsmittel vgl. oben) dunkelrot bis violett, mit Obermayers Reagens erwärmt rot; mit Salpetersäure kirschrot. Die so entstandenen Farbstoffe geben bei der Destillation mit Zinkstaub Skatol.

Isatin $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\langle\{CO ; CO\} ; NH\rangle$. Gelbrote, monokline Prismen.

Smp. 197—198°, 200—201°. Sublimiert teilweise unzersetzt. Schwer löslich in kaltem, besser in siedendem Wasser, gut in siedendem Weingeist, wenig in Aether. Löst sich in konzentrierter kalter Kalilauge mit intensiv violetter Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen hellgelb. Isatin verbindet sich mit Alkalibisulfit und gibt in wäßriger Lösung Niederschlag mit Phenylhydrazin.

Gibt mit Thiophen (käuflichem Benzol) und konzentrierter Schwefelsäure dunkelblaue Färbung (Indopheninreaktion) (v. Baeyer, V. Meyer)[4].

Liefert mit Indoxyl und Salzsäure erhitzt Indigrot (vgl. S. 884).

---

[1]) Jaffé, Arch. f. d. ges. Physiol. **3** (1870) 448.

[2]) Obermayer, Wiener klin. Wochenschr. **9** (1890) 176.

[3]) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chem. **32** (1901) 82.

[4]) Indophenin = $C_{12}H_7NOS$. v. Baeyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 1311; V. Meyer, ebenda **15** (1882) 2893; **16** (1883) 1465.

Pyridin und Derivate.

Allgemeine Reaktion auf Pyridinbasen (A. W. Hofmann)[1].

Man erwärmt einen Tropfen der Base im Probiergläschen mit der gleichen Menge Jodmethyl. Das entstandene Jodid der Ammoniumbase mischt man mit etwas gepulvertem Aetzkali und Wasser zu dickem Brei und erwärmt gelinde. Es entwickelt sich ein Körper mit stechendem, nicht gerade unangenehmem Geruch.

Pyridin C_5H_5N = (Ringformel: CH, HC, CH, HC, CH, N). Im Tieröl, Steinkohlenteer und vielen empyreumatischen Produkten stickstoffhaltiger Substanzen, so auch in gerösteten Kaffeebohnen.

Farblose, eigentümlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit. Sdp. 115,5°. E. −42°. Spez. Gew. 0,989305 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$; 1,00302 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$. Brennbar mit rußender Flamme. Mischbar mit Wasser zu (gegen Lackmus) alkalischer Flüssigkeit, auch in Aether und Weingeist leicht löslich. Wird aus wäßriger Lösung durch Zusatz von Aetzalkalien ausgeschieden.

Schwache Base, die mit Salzsäure Nebel bildet und aus den Salzen des Eisens, Aluminiums und Chroms die Hydroxyde ausscheidet. Der mit Kupfersalzen entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschuß des Pyridins mit tiefblauer Farbe.

Fällungen treten mit vielen Alkaloidfällungsmitteln ein, so mit Jodjodkalium, Brom, Platinchlorid, dann auch mit den Chloriden des Quecksilbers, des Cadmiums, mit Cadmiumjodid usw. Hofmanns Nickelcyanürreagens gibt damit einen schwach bläulichweißen Niederschlag $Ni(CN)_2 \cdot C_5H_5N$. (Unterschied von Chinolin.)

Mischt man Pyridin mit kalter weingeistiger Lösung von Chinon, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkel, und es entsteht ein brauner N-freier Niederschlag (J. Schmidt und A. Sigwart)[2].

Bromverbindung $C_5H_5NBr_2$. Die Lösung von Pyridin in Chloroform versetzt man mit 0,25 ccm starker Salzsäure und dann mit 1—2 Tropfen einer 2%igen Lösung von Brom in Chloroform

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **17** (1884) 1908.
[2] Schmidt u. Sigwart, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 1491.

Chloroaurat $C_5H_5NH . AuCl_4$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser.

Chloroplatinat $(C_5H_5NH)_2 . PtCl_6$. Orangegelbe Spieße und Prismen mit schiefer Endfläche, auch Rauten und Pseudopyramiden. Smp. 240—242°. Nicht allzu schwer in Wasser löslich.

Durch Kochen von Pyridin mit wäßriger Platinchloridlösung entsteht das in Wasser beinahe unlösliche Platinopyridinsalz $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ [1]).

Pyridin-Quecksilberchlorid $C_5H_5N . HCl 2 HgCl_2$. Nadeln und schiefwinklige Prismen. Entsteht auf Zusatz einer heißen wäßrigen Lösung von Sublimat zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung.

Pyridin-Cadmiumchlorid $2 C_5H_5N . CdCl_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). In Weingeist unlöslich.

Farbenreaktion: Erwärmt man wäßrige oder weingeistige Pyridinlösung (Konzentration stärker als 0,1 %) mit weingeistiger Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol, so entsteht nach Abkühlung und Zusatz von Natronlauge rotviolette Färbung (Von Gerichten)[2]).

Mikrochemie. 1. Die mit Jodjodkalium in Pyridinsalzlösungen zunächst entstehenden Tröpfchen gehen allmählich in (ziemlich breite) dichroitische (gelbbraun-dunkelbraun) Nadeln über (Behrens)[3]).

2. Zusatz von Platinchlorid + Jodnatrium zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung erzeugt Ausscheidung des Jodoplatinats: Schwarze kupferglänzende Stäbchen und Spieße (Behrens)[4]).

Nachweis von Pyridin neben anderen Verbindungen.

Allgemein wichtig ist, daß Pyridin beim Erhitzen auch aus schwach salzsaurer Lösung noch ins Destillat übergeht. Charakteristisch sind besonders die Fällungen mit Quecksilberchlorid, den Cadmiumverbindungen und Silikowolframsäure.

Nachweis von Pyridin neben Ammoniak[5]).

1. 5 ccm Ammoniak werden nach und nach, aber möglichst schnell, mit Weinsäure versetzt, bis die Flüssigkeit ungefähr neutralisiert ist (bei 10%igem Ammoniak 2—2,2 g Weinsäure). Vor und nach Zugabe des letzten Anteils der Säure wird das (heiß gewordene) Reak-

---

[1]) G. Bertrand u. G. Weißweiler, Compt. rend. **157** (1913) 212.

[2]) Von Gerichten, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 2571.

[3]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. III, 29.

[4]) Behrens, l. c. 27.

[5]) Vgl. auch Wöhlk, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **22** (1912) 288.

tionsgemisch kräftig durchgeschüttelt und dann auf seinen Geruch geprüft (Kunz-Krause)[1]).

2. Man sättigt unvollständig mit Salzsäure (Geruch nach Pyridin), destilliert die fast neutrale Flüssigkeit unter Auffangen des Destillats in Salzsäure ab, dampft zur Trockene, extrahiert den Rückstand mit Weingeist und fällt die weingeistige Lösung mit Platinchlorid. Aus dem Filtrat (zunächst fällt das Ammondoppelsalz) kristallisiert das Chloroplatinat des Pyridins (siehe oben) (Ost)[2]).

Trennung (und Bestimmung) des Ammoniaks und Pyridins nach François (abgeändert von M. Delépine und R. Sornet)[3]).

In die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit gibt man nacheinander 50—100 ccm 3 %ige Quecksilberchloridlösung, 30 ccm 20 %ige Natriumcarbonatlösung und 5—10 ccm 40 %ige Natronlauge. Der Niederschlag enthält das Ammoniak, das Filtrat, das Pyridin, das man aus dem Filtrat abdestilliert.

Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter 3—4mal mit einer je 1 % Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd enthaltenden Lösung aus, bringt ihn samt dem Filter in einen Destillationskolben, fügt 50 ccm einer 20 %igen Natriumhyposulfitlösung hinzu und destilliert das Ammoniak ab.

Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und aliphatischen Aminen (Milbauer und Stanek)[4]).

Die genau neutralisierte Lösung wird mit Chlornatrium gesättigt, dann mit einem Ueberschuß gesättigter Lösung von Natriumbicarbonat versetzt und zweimal je 15 Minuten mit einem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt, der die Pyridinbasen aufnimmt.

Pikoline (Methylpyridine). $C_6H_7N = C_5H_4N \cdot CH_3$. Begleiter des Pyridins.

α-Pikolin (2-Methylpyridin). Pyridinähnliche Flüssigkeit. Sdp. 129—130°. Spez. Gew. 0,94972 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Geht durch Oxydation mit Permanganat in Pikolinsäure $C_5H_4N \cdot COOH$ (Smp. 134,5—136°) über.

---

[1]) Kunz-Krause, Apotheker-Ztg. **25** (1910) 87.

[2]) Ost, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **28** (1883) 271.

[3]) Delépine u. Sornet, Bull. Soc. Chim. France [4] **9** (1911) 706, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **52** (1913) 704; hier auch genaue Angaben über die quantitative Bestimmung der beiden Substanzen.

[4]) Milbauer u. Staněk, Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 215.

β-Pikolin (3-Methylpyridin). Sdp. 143,4°, 144—147°. Spez. Gew. 0,96134 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Oxydation mit Permanganat ergibt Nikotinsäure (Smp. 232°). Isomer mit Pikolinsäure.

γ-Pikolin (4-Methylpyridin). Sdp. 143,1°. Spez. Gew. 0,95714 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Oxydation mit Permanganat ergibt Isonikotinsäure (Smp. 315°). Isomer mit Pikolinsäure.

Piperidin (Hexahydropyridin) $C_5H_{11}N$ =

```
       CH2
CH2 /     \ CH2
CH2 \     / CH2
       NH
```

Ammoniakalisch-pfefferartig riechende Flüssigkeit. Sdp. 105,7°. Spez. Gew. 0,8619 (19,6°). Mischbar mit Wasser und Weingeist. Reaktion alkalisch.

Mischt man Piperidin mit kalter weingeistiger Lösung von Chinon, so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv braunviolett und scheidet allmählich dunkle Kristalle ab (J. Schmidt und Sigwart)[1].

Pikrat $C_5H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Smp. 145° (teilweise Zersetzung bei 112°). Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Chloroplatinat $(C_5H_{11}NH)_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln, leicht in Wasser löslich.

Mikrochemie: In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid auf Zusatz von Jodnatrium erst Rotfärbung, dann feinkörnige Trübung, dann Bildung von Kristallen: Lange schwarze oder blaugraue Haare oder rautenförmige und sechsseitige Blättchen (im durchgehenden Licht blaugrau, im auffallenden metallisch, bronzegelb) (Behrens)[2].

Chinolin und Derivate.

Chinolin C_9H_7N =

```
         CH  CH
  CH  / 4 \C/ 4 \  CH
     |3        3|
     |   Bz | Py |
  CH |2        2| CH
      \ 1 /C\ 1 /
         CH  N
```

. Im Steinkohlen- und Braunkohlenteer.

Aromatisch riechende, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit. Sdp. 238°. E. — 22,6°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Benzol und verdünnten Säuren löslich.

Die Lösungen der Chinolinsalze geben Fällungen mit den üblichen Alkaloidfällungsmitteln, so mit Jodjodkalium (Grenze 1 : 25 000), Phos-

[1]) Schmidt u. Sigwart, l. c. (S. 583 Anm. 2).

[2]) Behrens, l. c. S. 37.

phormolybdänsäure (Grenze 1 : 25000), Pikrinsäure (Grenze 1 : 17000), Quecksilberchlorid (1 : 5000).

Besonders charakteristisch sind die Niederschläge mit Kaliumquecksilberjodid und Ferrocyankalium. Ersteres bildet einen gelblichweißen amorphen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure in zarte bernsteingelbe Kristallnadeln verwandelt (Grenze 1 : 3500) (J. Donath)[1]. Ueber den Niederschlag mit Ferrocyankalium siehe unten. Gerbsäure fällt nicht.

Reaktion: Reduziert man Chinolin mit Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolin, so tritt auf Zusatz von Diazobenzolsulfosäure Rotfärbung ein (Bamberger)[2]. (Unterschied von Isochinolin.)

Chloroplatinat $(C_9H_8N)_2 . PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure.

Pikrat $C_9H_7N . C_6H_3N_3O_7$. Feine hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Smp. 203°.

Verbindung mit Jodoform $CHJ_3 . 3C_9H_7N$. Nadeln. Entsteht durch Erwärmen von Chinolin mit Jodoform oder durch Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung der Komponenten (3 Mol. Chinolin und 1 Mol. Jodoform).

Mikrochemie: Aus warmer verdünnter Lösung von salzsaurem Chinolin fällt Ferrocyankalium gelbe Rauten und schiefwinklige Stäbchen. Bei Gegenwart von viel Salzsäure auch würfelähnliche Kristalle (Behrens).

Chinaldin (α-Methylchinolin, Py-2-Methylchinolin) $C_{10}H_9N = C_9H_6(CH_3)N$. Im Steinkohlenteer. Sdp. 246—247°. Erhitzt man 2 Teile Chinaldin, 1 Teil Phthalsäureanhydrid und 1 Teil Zinkchlorid auf 200°, so entsteht ein gelber Farbstoff (Chinolingelb).

Lepidin (γ-Methylchinolin, Py-4-Methylchinolin). $C_{10}H_9N = C_9H_6(CH_3)N$. Im Steinkohlenteer. Smp. 265,5° (746,7 mm).

Isochinolin $C_9H_7N =$ N. Im Steinkohlenteer. Smp. 24°. Sdp. 240,5° (763 mm).

Pikrat $C_9H_7N . C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln. Smp. 223°. Schwer löslich in Wasser und Weingeist.

Unterschied zwischen Chinolin und Isochinolin siehe oben bei Chinolin.

---

[1]) Donath, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **14** (1881) 1771.

[2]) Bamberger, Ann. Chem. **257** (1890) 27.

o-Oxychinolin (Bz-1-)Oxychinolin)

$$C_9H_7NO = OH \,.\, C_6H_3 \,.\, C_3H_3N.$$

Als Sulfat im Chinosol. Glasglänzende prismatische Nadeln. Smp. 75°. Sdp. 266,6° (752 mm) mit in der Kälte schwach safranartigem, in der Hitze phenolartigem Geruch. Leicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer in kaltem Wasser löslich, schwer in Aether, leicht in Weingeist, Säuren und Alkalien, in letzteren mit gelber Farbe. Die farblose absolut-alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelb.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid intensiv grün, mit Ferrosulfat rötlich; später tritt schwarzer Niederschlag ein.

Reduziert in der Hitze ammoniakalisches Silber.

Chloroplatinat $(C_9H_7ONH)_2PtCl_6 + 2H_2O$. Hellgelbe glänzende feine Nadeln.

Pikrat $C_9H_7NO \,.\, C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Prismen. Smp. 203—204°. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast unlöslich in Benzol.

***Kairin*-Base** (o-Oxy-N-äthyl-Tetrahydrochinolin)

$$C_{11}H_{15}NO = \begin{array}{ccccc} & CH & & CH_2 & \\ & & C & & \\ CH & & & & CH_2 \\ CH & & & & CH_2 \\ & & C & & \\ & C & & N & \\ & OH & & C_2H_5 & \end{array}.$$

Monokline Blättchen. Smp. 76°. Fast unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser löslich, leicht löslich in Weingeist u. dgl., auch in verdünnten Säuren und Alkalien.

Die wäßrige Lösung der Salze wird mit Eisenchlorid erst violett, später schmutzigbraun.

Mit rauchender Salpetersäure tritt blutrote Färbung auf.

Mit Alkaloidfällungsmitteln treten Niederschläge ein.

Thallin (p-Methoxy-Tetrahydrochinolin)

$$C_{10}H_{13}NO = \begin{array}{ccccc} & CH & & CH_2 & \\ & & C & & \\ CH_3OC & & & & CH_2 \\ CH & & & & CH_2 \\ & & C & & \\ & CH & & NH & \end{array}.$$

Die freie Base bildet farblose cumarinähnlich riechende Oktaeder. Smp. 42—43°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Ligroin.

Sulfat $(C_{10}H_{13}NO)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln aus verdünntem Weingeist. Löslich in 5 Teilen Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

Die wäßrige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel smaragdgrün (Empfindlichkeit 1 : 100 000). Rauchende Salpetersäure bewirkt beim Erwärmen Rotfärbung.

Löst man die freie Base gleichzeitig mit Thiophen in Petroläther und durchschüttelt mit zwei Raumteilen Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), so tritt in letzterer Violettfärbung auf, die allmählich in Rot und Gelb übergeht (Kreis)[1].

Mit Alkaloidfällungsmitteln treten Niederschläge ein.

Carbazol (Iminodiphenyl) $C_{12}H_9N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$. Im Steinkohlenteer.

Weiße, perlmutterglänzende Blättchen und Tafeln. Smp. 238°. Sdp. 338°. Sublimiert leicht. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in 110 Teilen absolutem Alkohol von 14° und etwa 25 Teilen siedendem. Schwer löslich in kaltem Benzol, Aether, Eisessig, Chloroform, leichter in den siedenden Flüssigkeiten.

Die gelbe oder braungelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure intensiv grün; die Färbung verschwindet beim Erwärmen.

Ein Gemisch von Carbazol und 10%iger weingeistiger Salicylaldehydlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure tiefblau (Carrara)[2].

Carbazol hat mehrere Reaktionen mit dem Pyrrol (siehe S. 575) gemein, so die Fichtenspanreaktion, die Isatinreaktion und die Bildung eines Pikrats von roten Nadeln. Smp. 182° (Hooker)[3].

Wird mit Chloranil in ätherischer Lösung rot; mit Antimonpentachlorid in CCl_4 entsteht ein grüner Niederschlag (Hilpert und Wolff)[4].

Mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure blaue Färbung oder grünblauer Niederschlag [Gabutti[5]; H. Ditz[6]].

---

[1]) Kreis, Chem.-Ztg. **26** (1902) 523.

[2]) Carrara, nach Jahresber. d. Pharm. **1895**, 352.

[3]) Hooker, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **28** (1889) 711.

[4]) Hilpert u. Wolff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 2215.

[5]) Gabutti, Boll. Chim. Farm. 1907, 349; Apotheker-Ztg. **22** (1907) 435.

[6]) Ditz, Chem.-Ztg. **32** (1907) 445 u. 486.

Akridin $C_{13}H_9N = C_6H_4<{}^{CH}_{N}>C_6H_4$. Im Steinkohlenteer.

Blättchen oder kurze prismatische Kristalle, wenn rein farblos, meist bräunlichgelb. Smp. 107°. Unzersetzt über 360° sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, leicht in Weingeist u. dgl., auch in verdünnten Säuren. Die Lösungen erscheinen im reflektierten Licht blau. Staub und Dämpfe wirken niesenerregend.

Pikrat $C_{13}H_9N . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schwach grün schimmernde Nadeln. Fällt durch Mischen weingeistiger Lösungen von Akridin und Pikrinsäure. Sehr schwer in Weingeist löslich.

Chloroplatinat $(C_{13}H_9NH)_2PtCl_6$. Gelber kristallinischer Niederschlag, kaum in Wasser löslich.

II. Mit zwei N im Kern.

Derivate des Pyrazolins

```
HC———CH2
N        CH2 .
   \   /
    NH
```

Antipyrin (Phenyl-dimethyl-isopyrazolon, Phenazon, Analgesin).

```
               CH3 . C═══CH
C11H12N2O =
               CH3 . N    CO  .
                    \   /
                   N . C6H5
```

Tafelförmige, farblose Kristalle mit bitterlichem Geschmack. Smp. 113°, 111—112°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sdp. 309° (174 mm). Löslich in weniger als 1 Teil kaltem Wasser, in etwa 1 Teil Weingeist und Chloroform und etwa 50 Teilen Aether. Lösungen gegen Lackmus neutral.

Gibt Niederschläge mit Alkaloidfällungsmitteln, auch mit Pikrinsäure, Gerbsäure, Quecksilberchlorid. Mit Ferrocyankalium aus saurer Lösung blaßgelber kristallinischer Niederschlag.

Reaktionen:

1. Mit Eisenchlorid Rotfärbung.

2. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung gibt auf Zusatz von Nitrit Grünfärbung.

3. Dampft man Antipyrin mit einer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd [1]) auf dem Wasserbad zur Trockene, so entsteht ein

---

[1]) p-Dimethylaminobenzaldehyd 1,0 g, Salzsäure (25%ig) 5 ccm, absoluter Alkohol zu 100 ccm.

hellroter Fleck oder bei sehr wenig Antipyrin (Empfindlichkeit 0,001 mg) ein hellroter Ring (Steensma)[1]).

4. Trägt man Antipyrin in Neßlersches Reagens ein, so verwandelt es sich in eine ölige, alkalisch reagierende, in Wasser, Weingeist und Aceton lösliche Flüssigkeit (Raikow und Kulumow)[2]).

5. In einer Lösung von Antipyrin und Hexamethylentetramin erzeugt Salzsäure einen weißen Niederschlag von Tris-antipyryl-tris-methylenaminhydrochlorid = $(C_{11}H_{11}ON_2)_3(CH_2)_3N \cdot HCl$ (Mannich und Kroesche)[3]).

Nachweis von Antipyrin neben Pyramidon siehe S. 593.

Salipyrin (Antipyrinsalicylat)

$$C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_{11}H_{12}NO \cdot C_7H_6O_3.$$

Kristalle vom Smp. 92°. Löslich in etwa 200 Teilen Wasser von 15° und 25 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist, schwerer in Aether löslich. Gibt die Reaktionen des Antipyrins und der Salicylsäure. Letztere scheidet man am besten durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Erkaltenlassen ab.

Astrolin (Methyl-Aethylglykolsaures Antipyrin)

$$C_{16}H_{22}N_2O_4 = C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_5H_{10}O_3.$$

Farbloses Pulver mit schwach säuerlichem und bitterlichem Geschmack. Smp. 64—65,5°. Löslich in 0,6 Teilen Wasser (20°), leicht auch in Weingeist, ferner in 75 Teilen Aether.

Neopyrin (Valeryl-Aminoantipyrin)

$$C_{16}H_{21}N_3O_2 = C_{11}H_{11}N_2O \cdot NH \cdot C_5H_9O.$$

Weiße, bitterlich schmeckende, neutral reagierende Kristalle. Smp. 203°. Schwer in Wasser löslich, leicht in 50%igem Weingeist, leichter in Methylalkohol und Chloroform. Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bewirkt Spaltung in Aminoantipyrin und Baldriansäure (Geruch!).

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid braun- bis blutrot; Silbernitrat wird allmählich reduziert.

Plejapyrin-para (Antipyrin-p-Toluolsulfamid)

$$C_{18}H_{21}N_3O_3S = C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_7H_9O_2NS.$$

Weißes Pulver. Smp. 95°. Schwer in kaltem Wasser löslich.

---

[1]) Steensma, Pharm. Weekblad **1907** Nr. 36; Pharm. Ztg. **52** (1907) 851.

[2]) Raikow u. Kulumow, nach Jahresber. d. Pharm. **1905**, 321.

[3]) Mannich u. Kroesche, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 647.

Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser; Antipyrin bleibt gelöst, p-Toluolsulfamid (Smp. 137°) kristallisiert aus.

Melubrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aminomethansulfonsaures Natrium) $C_{12}H_{11}O_4N_3SNa = C_{11}H_{11}N_2O \, . \, NH \, . \, CH_2SO_3Na$. Kristallinisches Pulver. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid rotbraun; die Färbung verschwindet anfangs wieder, bleibt aber bei genügendem Zusatz von Eisenchlorid eine Zeitlang.

Erhitzen mit verdünnter Salzsäure läßt Geruch nach SO_2 und dann nach Formaldehyd auftreten; die so behandelte Flüssigkeit gibt nach Zusatz von Natriumnitrit beim Eingießen in alkalische β-Naphthollösung roten Niederschlag; versetzt man sie mit Natriumacetat und gesättigter wäßriger Benzaldehydlösung, so entsteht eine gelblichweiße Ausscheidung (Smp. 173°).

Pikrolonsäure (Nitrophenylmethylnitropyrazolon)

$$C_{10}H_8N_4O_5 = \begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \\ N \\ CO \diagup \quad \diagdown N \\ | \qquad\quad | \\ C \text{———} C \, . \, CH_3 \\ H \, . \, NO_2 \end{array}.$$

Gelbe Nädelchen. Smp. 116,5°. Schwer in Wasser löslich, besser in Weingeist, noch besser in Aether.

Gibt mit vielen Basen schwer lösliche Verbindungen, z. B. mit Methylamin, Trimethylamin, Cadaverin, auch vielen Alkaloiden.

Pyramidon (4-Dimethylaminoantipyrin)

$$C_{13}H_{17}N_3O = \begin{array}{c} N \, . \, C_6H_5 \\ CH_3N \diagup \quad \diagdown CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_3C \text{===} C \, . \, N \, . \, (CH_3)_2 \end{array}.$$

Farblose Kristalle. Smp. 109°. Löslich in 20 Teilen Wasser zu alkalisch reagierender Flüssigkeit. Auch in Weingeist und Aether löslich.

Gibt Niederschläge mit Alkaloidreagentien, auch mit Quecksilberchlorid und Gerbsäure. Mit Neßlers Reagens weißer Niederschlag.

Reaktionen:

1. Mit wenig Eisenchlorid rote, mit mehr violette Färbung.
2. Mit Jodjodkalium zuerst grünschwarzer Niederschlag, der

unter gleichzeitiger Violettfärbung der Flüssigkeit sich löst. Mit vorsichtigem allmählichem Mehrzusatz desselben Reagens läßt sich diese Erscheinung noch mehrmals wiederholen; zuletzt fällt ein braunroter Niederschlag aus.

3. Oxydationsmittel wie Wasserstoffperoxyd und salpetrige Säure rufen blaue bis violette Färbungen hervor. Die durch salpetrige Säure entstandene Färbung verschwindet durch einen Ueberschuß der Säure.

Nachweis von Antipyrin neben Pyramidon.

1. Durch salpetrige Säure (Nitrit und Schwefelsäure). Bei genügendem Zusatz des Reagens verschwindet die zunächst sichtbare violette Farbe (siehe oben), während die grüne vom Antipyrin herrührende bestehen bleibt (Bourcet)[1]).

2. Durch p-Dimethylaminobenzaldehyd (siehe S. 590). Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Pyramidon nicht verhindert (Steensma)[2]).

Nachweis von Pyramidon neben Antipyrin.

Durch die Violettfärbung mit Wasserstoffperoxyd.

Derivat des Chinazolins.

Orexin (Phenyldihydrochinazolin) $C_{14}H_{12}N_2$ = [Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Ring aus CH_2, $N . C_6H_5$, CH, N].

Glänzende sechsseitige Tafeln (aus Aether + Ligroin); glänzende Nädelchen (aus verdünntem Weingeist). Smp. 95°. Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist u. dgl., auch in Säuren.

Die Lösung des Orexins in konzentrierter Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Salpetersäure eine Grünfärbung (oft mit rötlichen Streifen am Rand). Uebersättigt man mit Natronlauge, nachdem man erst mit Wasser verdünnt hat, so erhält man gelbe Flüssigkeit und gelben Niederschlag.

Aus den Salzen (auch aus dem Tannat) läßt sich die freie Base nach Zusatz von Natronlauge durch Ausäthern gewinnen.

---

1) Bourcet, Bull. Soc. Chim. France [3] **33**, 572.

2) Steensma, l. c. (S. 591 Anm. 1).

Derivate des Pyrimidins

$$\begin{array}{lll} 1 & N-CH & 6 \\ & | \quad\; | & \\ 2 & HC \quad CH & 5 \\ & | \quad\; | & \\ 3 & N-CH & 4 \end{array}.$$

Cytosin (2-Oxy-6-aminopyrimidin)

$$C_4H_5N_3O + H_2O = \begin{array}{l} N{=}C.NH_2 \\ | \qquad | \\ OC \quad CH \\ | \qquad \| \\ HN-CH \end{array} + H_2O.$$

Spaltungsprodukt von Nukleinsäuren.

Dünne perlmutterglänzende Blättchen, die ihr Kristallwasser bei 100° verlieren, bei 300° sich dunkel färben und bei ca. 320° sich vollends zersetzen. Löslich in 129 Teilen Wasser (25°), sehr schwer in Weingeist löslich, unlöslich in Aether.

Gibt Niederschläge unter anderem mit Phosphorwolframsäure (Trennung von Thymin und Uracil), Merkurisulfat (in saurer Lösung) und Silbernitrat (wenn genügend konzentriert).

Chloroplatinat $(C_4H_6N_3O)_2PtCl_6$. Gelbe sehr schwer in Wasser lösliche Kristalle.

Pikrat $C_4H_5N_3O . C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Nadeln. Smp. 270° (nach anderen Angaben Zersetzung bei ca. 300°).

Reaktionen: 1. Murexidreaktion (s. S. 597) positiv. 2. Mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali Rotfärbung (Johnson und Clapp)[1]. 3. Man versetzt die Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung, erwärmt, fügt nach dem Erkalten noch etwas Brom hinzu und dann überschüssiges Barytwasser. Es tritt Purpurfärbung oder purpurner Niederschlag auf (Wheeler und Johnson)[2].

Uracil (2,6-Dioxypyrimidin) $C_4H_4N_2O_2 = \begin{array}{l} HN-CO \\ | \qquad | \\ OC \quad CH \\ | \qquad \| \\ HN-CH \end{array}$. Spaltungsprodukt von Nukleinsäuren.

Weißes kristallinisches Pulver oder (aus heißem Wasser) feine meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen. Smp. 338° (bei raschem Erhitzen). In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, kaum in Weingeist und Aether.

Fällungen unter anderem mit Merkurisulfat und Silbernitrat, nicht mit Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure.

Reaktionen wie beim Cytosin.

---

[1]) Johnson u. Clapp, Journ. of biol. chem. 5 (1908) 163.

[2]) Wheeler u. Johnson, Journ. of biol. chem. 3 (1907) 183.

Thymin (5-Methyluracil) $C_5H_6N_2O_2$ =

```
NH—CO
|    |
OC   C.CH3
|    ||
HN—CH
```

. Spaltungsprodukt von Nukleinsäuren.

Bitter schmeckendes Kristallpulver oder (aus heißem Wasser) sternförmig oder dendritisch gruppierte Blättchen, seltener Nadeln. Smp. 321° (326°). Kann unzersetzt sublimiert werden.

Löslich in 250 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, in Weingeist und Aether schwer löslich. Gibt Fällungen, unter anderem mit Quecksilbernitrat, nicht mit Phosphorwolframsäure.

Mit Silbernitrat tritt Niederschlag erst nach Zusatz von Barytwasser ein.

Mit Diazobenzolsulfosäure bei Gegenwart von Natronlauge Rotfärbung; nicht in sodaalkalischer Lösung (H. Steudel)[1].

Nachweis der Pyrimidinkörper neben anderen Substanzen siehe S. 598.

Derivate des Purins

```
N1=6CH
|    |   7
HC2  5C—NH
||   ||  9\ 8
N3—4C—N //CH
```

Adenin (6-Aminopurin)

```
                  N=C.NH2
                  |  |
C5H5N5 + 3H2O = HC  C—NH       + 3H2O.
                  || ||   \
                  N—C—N //CH
```

In vielen tierischen Organen, auch in Teeblättern und der Runkelrübe.

Lange Nadeln (aus verdünnten Lösungen) oder (aus heißen konzentrierten Lösungen und dann ohne Kristallwasser) vierseitige Pyramiden. Löslich in 1086 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, wenig in Weingeist löslich. Reaktion der Lösung neutral.

Smp. 360—365° (bei raschem Erhitzen). Verlust des Kristallwassers bei 110°.

Fällungen treten unter anderem ein mit Quecksilberchlorid und Metaphosphorsäure (im Ueberschuß löslich); Silbernitrat fällt aus der ammoniakalischen Lösung, Bleiacetat aus der in Natronlauge.

Pikrat $C_5H_5N_5 . C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Hellgelbe Gruppen mikroskopischer Nädelchen. Zersetzungspunkt 279—281°. Sehr schwer in Wasser löslich.

---

[1]) H. Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **42** (1904) 170; **48** (1906) 428.

Chloroplatinat $(C_5H_5N_5)_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen.

Chloroaurat $C_5H_5N_5(HCl)_2AuCl_3$. Orangefarbige Kristalle.

Reaktionen: 1. Erwärmt man die Kristalle des Adenins in wenig Wasser, so trüben sie sich bei 53° (Kossel)[1]. 2. Mit Eisenchlorid Rotfärbung. 3. Erwärmt man Adenin mit Zink und Salzsäure ½ Stunde im Wasserbad (vorübergehend tritt purpurrote Färbung auf), verdünnt dann mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit erst rot, später braunrot (Kossel). 4. Mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali Rotfärbung.

Hypoxanthin (6-Oxypurin, Sarkin)

```
                HN—CO
                |   |
C5H4N4O = HC   C—NH  .
                ||  ||  \
                N—C—N// CH
```

In tierischen Organen, auch in Runkelrüben und Malzkeimlingen.

Kristallinisches Pulver. Schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich, sehr schwer in Weingeist. Löslich auch in verdünnter Salzsäure und Alkali.

Fällbar unter anderem durch gesättigtes Barytwasser, ammoniakalischen Bleiessig und Phosphorwolframsäure, auch durch Quecksilberchlorid und ammoniakalische Silberlösung.

Nitrat $C_5H_4N_4O \cdot HNO_3 + H_2O$. Durch Auflösen von Hypoxanthin in heißer verdünnter Salpetersäure. Vierseitige tonnenförmige Plättchen oder wetzsteinförmige Kristalle.

Pikrat $C_5H_4N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Rhombische Tafeln oder wetzsteinähnliche Kristalle. Schwer in Wasser löslich. Versetzt man die siedende Lösung des Pikrats mit Silbernitrat, so entsteht ein körniger, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag von $AgC_5H_3N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Chloroplatinat $(C_5H_5N_4O)_2PtCl_6$. Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle.

Reaktionen: Gibt die Kosselsche Adeninfarbenreaktion (siehe oben) und die rote Färbung mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali.

Guanin (2-Amino-6-Oxypurin)

```
                         HN—CO
                         |   |
C5H5N5O = H2N . C   C—NH  .
                         ||  ||  \
                         N—C—N// CH
```

In Guano, tierischen Organen, Zuckerrohr.

---

[1]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **12** (1888) 241.

Farbloses Pulver oder (wenn aus Ammoniak kristallisiert) Nadeln oder Tafeln.

Unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in Säuren und Alkalien, doch schwer löslich in Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Hypoxanthin).

Wird durch Metaphosphorsäure (auch durch deren Ueberschuß) vollständig ausgefällt (Unterschied von Adenin, Xanthin und Hypoxanthin). Sehr schwer löslich ist auch die Verbindung mit Ferricyanwasserstoff (aus salzsaurer Lösung durch Ferricyankalium); auch Silbernitrat ist als Fällungsmittel brauchbar.

Pikrat $C_5H_5N_5O \cdot C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Aus der Lösung in Salzsäure durch Pikrinsäurelösung Nädelchen, die meist pinselförmige Aggregate bilden. In Wasser sehr schwer löslich. Zersetzung bei 190°.

Reaktionen: 1. Dampft man mit Salpetersäure ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, dessen orangefarbene Lösung in Kalilauge sich beim Konzentrieren violettrot färbt (Murexidreaktion). Durch Ammoniak tritt diese Färbung nicht ein.

2. Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali.

Xanthin[1] (2,6-Dioxypurin)

```
                        HN—CO
                         |  |
C5H4N4O2 + H2O = OC  C—NH      + H2O.
                         |  ||    \
                        HN—C—N  /CH
```

In pflanzlichen und tierischen Organen, Guano, Tee.

Amorph oder (wenn aus verdünnter alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällt) in drusenartigen Aggregaten kristallisiert. Sehr schwer in Wasser und in Säuren löslich, leicht in Alkalien, nicht in Weingeist und Aether. Beim Erhitzen Zersetzung ohne Schmelzen.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt durch Silbernitrat Xanthinsilber aus; Quecksilberchlorid fällt noch aus sehr verdünnter wäßriger Lösung.

Nitrat $C_5H_4N_4O_2 \cdot HNO_3$. Durch Eintröpfeln einer auf 60° erwärmten schwach alkalischen Lösung in ein kaltes Gemisch von 2 Teilen Salpetersäure und 3 Teilen Wasser. Schweres Kristallpulver aus kugeligen oder drusigen Aggregaten.

---

[1]) Reaktion auf Xanthinbasen: Die Substanz wird in einem Reagenzglase mit einigen Tropfen höchst konzentrierter Kalilauge übergossen und vorsichtig mit gesättigter Permanganatlösung oxydiert. Bei Anwesenheit von Xanthinbasen tritt ein Geruch nach Carbylamin (oder ähnlich) und Gasentwicklung auf (C. Camilla u. S. Pertusi, Chem. Zentralbl. 1912 II, 1581).

Xanthinbarium $C_5H_4N_4O_2 . Ba(OH)_2$. Durch Kochen von Xanthin mit Barytwasser. Schwer löslich.

Reaktionen: 1. Murexidreaktion (siehe S. 597) positiv. Man kann die Reaktion nach E. Fischer[1]) so ausführen, daß man mit Chlorwasser oder Salzsäure und wenig Kaliumchlorat kocht und dann einige Tropfen der Lösung vorsichtig auf dem Platinblech verdampft. Es bleibt ein schwach gelblicher Rückstand, der bei wenig höherer Temperatur sich rot färbt und mit Ammoniak eine purpurfarbene Lösung liefert. 2. Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali. 3. Xanthin umgibt sich in einem Gemisch von Chlorkalk und Natronlauge mit einem zunächst grünen, dann braunen, bald verschwindenden Ring (Hoppe-Seyler)[2]).

Nachweis von Guanin, Adenin, Xanthin und Hypoxanthin nebeneinander (Krüger und Schittenhelm)[3]).

Aus der salzsauren Lösung der vier Körper wird durch Ammoniak das Guanin gefällt. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Ammoniaks eingedampft, dann mit Salzsäure angesäuert und zur Vertreibung der Salzsäure mehrmals mit Wasser und Weingeist zur Trockene verdampft. Aus der wäßrigen Lösung des Rückstands wird durch Natriumpikrat das Pikrat des Adenins gefällt. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung äthert man die Pikrinsäure aus und fällt dann die wäßrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung. Den Niederschlag zersetzt man mit Salzsäure und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand digeriert man mit Wasser von 40°. Hypoxanthin geht in Lösung, Xanthin bleibt ungelöst.

Nachweis der vier obigen Xanthinbasen und der Pyrimidinbasen neben anderen Körpern (Steudel)[4]).

Man fällt aus schwefelsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure und zerlegt den mit 5%iger Schwefelsäure ausgewaschenen Niederschlag mit Bariumhydroxyd. Filtrate und Waschwasser (der Niederschlag wird mehrmals ausgekocht) werden mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag enthält die Xanthinbasen, das Filtrat die Pyrimidinbasen.

---

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. **215** (1882) 310; Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **30** (1897) 2236.

[2]) Hoppe-Seyler, Handbuch d. physiolog.- u. patholog.-chem. Analyse 6. Aufl. (1893) 114.

[3]) Krüger u. Schittenhelm, Zeitschr. f. physiol. Chem. **35** (1902) 153.

[4]) Steudel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **42** (1904) 165.

Theophyllin (Theozin, 1,3-Dimethyl-2,6-Dioxypurin)

```
                          CH3N—CO
                             |   |
C7H8N4O2 + H2O =          OC   C—NH      + H2O.
                             |   ||    \
                         CH3.N—C—N // CH
```

$C_7H_8N_4O_2 + H_2O =$ (Strukturformel wie oben) $+ H_2O$.

Im Tee. Nadeln. Smp. 268°. Löslich in 180 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, schwer in Weingeist, nicht in Aether, aber in Alkalien.

Die wäßrige Lösung des Theophyllins gibt mit Gerbsäure einen in deren Ueberschuß löslichen Niederschlag. Quecksilberchlorid und -acetat fällen aus wäßriger (essigsaurer) Lösung, Silbernitrat aus ammoniakalischer (unter Umständen bildet sich zunächst eine Gallerte). Auch mit Jodjodkalium, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure treten Fällungen ein.

Geht aus alkalischer Lösung nicht in Chloroform über, aber aus angesäuerter (Gadamer)[1].

Reaktionen: 1. Der durch Eindampfen mit Chlorwasser hinterbleibende scharlachrote Rückstand wird durch Ammoniak violett. 2. Dampft man mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium ein, so tritt auf Zusatz von ein wenig Ferrisulfatlösung und Ammoniak tiefblaue Färbung ein. 3. Die Lösung in Natronlauge gibt mit Diazobenzolsulfosäure Rotfärbung. 4. Die Lösung in 25%iger Salzsäure gibt auf Zusatz von Bromwasser nach einigem Schütteln einen Niederschlag gelber Nadeln in Büscheln, die oft zu zwei oder mehreren übereinander liegen. 5. Reaktion von François (siehe S. 602; 2.) positiv.

Theobromin (3,7-Dimethyl-2,6-Dioxypurin)

```
                 HN—CO
                  |   |
C7H8N4O2 =       OC   C—N.CH3.
                  |   ||    \
              CH3.N—C—N // CH
```

In Kakao- und Kolasamen (in letzteren nur wenig).

Weißes Pulver aus mikroskopischen Nadeln. Sublimiert bei ca. 290° ohne vorher zu schmelzen. Löslich in 3282 Teilen Wasser von 18° und 148,5 Teilen siedendem, in 4284 Teilen absolutem Alkohol (17°), sehr schwer auch in kaltem Chloroform, leichter in siedendem, ferner in 4700 Teilen CCl_4, fast unlöslich in kaltem Aether, unlöslich in Benzol; löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in Lösungen von Benzoaten und Salicylaten der Alkalien. Von Kalilauge wird Theobromin nicht verändert (Unterschied gegenüber Coffein).

---

[1] Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie (1909), S. 462.

Aus siedender ammoniakalischer Lösung fällt Silbernitrat die körnig-kristallinische Verbindung $C_7H_7N_4O_2Ag + 1\frac{1}{2} H_2O$. In der 1%igen Lösung (mit Ammoniak) tritt auf Zusatz von Silbernitrat in der Kälte kein Niederschlag ein.

Gegen Chloroform in saurer und alkalischer Lösung wie Theophyllin (siehe oben).

Auch mit Jodjodkalium, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure treten in der angesäuerten Lösung Niederschläge ein, ebenso mit Gerbsäure.

Reaktionen: 1. Dampft man rasch mit Chlor- oder Bromwasser ein, so hinterbleibt ein rötlich gefärbter Rückstand, der mit Ammoniak purpurfarben wird. (Man bringt das Schälchen zusammen mit einem daneben gelegten, mit Ammoniak befeuchteten Wattebausch unter ein Becherglas.) 2. Der nach Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltene Rückstand gibt nach Zusatz von wenig Ferrisulfat und Ammoniak tiefblaue Färbung. 3. Erwärmt man eine Mischung von 0,05 g Theobromin, 3 ccm Wasser und 6 ccm Natronlauge mit 1 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung, so tritt beim Erkalten Gallertbildung ein (Gérard)[1]. 4. Löst man Theobromin in 18%iger Salzsäure und erhitzt ca. 1 Minute, so gibt Bromwasser nach dem Erkalten einen Niederschlag gelber unregelmäßig gruppierter Nadeln. 5. Reaktion von François (siehe S. 602; 2.) positiv.

Mikrochemie. Silbernitrat scheidet aus verdünnten Lösungen des Theobrominnitrats rechtwinklige farblose Stäbchen und Täfelchen aus, aus konzentrierteren Stäbchen und Nadeln.

Theobrominnatrium-Natriumsalicylat (Diuretin)

$C_7H_7NaN_4O_2 . C_7H_5O_3Na$.

Weißes geruchloses Pulver, das sich mit alkalischen Reaktionen in Wasser löst und die Reaktionen der Salicylsäure und des Theobromins (z. B. 1) zeigt. Aus der Lösung wird durch Salzsäure zuerst Salicylsäure, dann Theobromin ausgeschieden, auf Zusatz von Ammoniak bleibt letzteres ungelöst.

Niederschlag tritt auch mit Gerbsäure ein, Gallertbildung, wenn man die konzentrierte wäßrige Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt.

Theobrominnatrium-Natriumacetat (Agurin)

$C_7H_7NaN_4O_2 . C_2H_3O_2Na$.

Weißes hygroskopisches, in Wasser mit alkalischer Reaktion

[1] Gérard, Journ. Pharm. Chim. [6] 23 (1906) 476.

lösliches Pulver, in dem Theobromin und Essigsäure nachgewiesen werden können.

Coffein (Thein, 1, 3, 7-Trimethyl-2,6-Dioxypurin)

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = \begin{array}{l} \quad CH_3N-CO \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad OC \quad\; C-N.CH_3 \\ \qquad\;\; | \qquad \| \quad\; \diagdown \\ CH_3.N-C-N \diagup CH \end{array} + H_2O.$$

In Kaffee, Tee, Kolasamen, in *Ilex paraguyensis* (Mate), in den Samen von *Paullinia sorbilis* (Guaranapaste).

Weiße seidenglänzende Nadeln, die das Kristallwasser erst bei 180° vollständig verlieren. Kann aus warmem Wasser, zum Teil ohne Wasser kristallisieren. Smp. 234—235°. Leicht unzersetzt sublimierbar. Geschmack bitterlich.

Löslich in 74 Teilen Wasser von 15° und 2 Teilen siedendem, 50 Teilen 90%igem und 164 Teilen absolutem Alkohol, 5 Teilen Chloroform, ca. 1000 Teilen Aether und 1100 Teilen CCl_4 bei gewöhnlicher Temperatur, ferner in ca. 300 Teilen siedendem Aether und 125 Teilen siedendem CCl_4.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt. Aus verdünnter (ca. 1:1000) angesäuerter Lösung fällen das Coffein nur verhältnismäßig wenige Substanzen: Gerbsäure, die im Ueberschuß wieder lösend wirkt, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Silikowolframsäure (letztere bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure). Andere, wie Gold- und Platinchlorid, fällen nur aus konzentrierter Lösung.

Die Lösung von Coffein in 25%iger Salzsäure gibt mit Bromwasser einen Niederschlag orangefarbener drusenartig gelagerter Stäbchen.

Chloroplatinat $(C_8H_{11}N_4O_2)_2PtCl_6 + 2H_2O$. Kristallisiert unter Umständen auch wasserfrei als Rosetten von Nadeln. Leicht in Wasser löslich.

Chloroaurat $C_8H_{11}N_4O_2 . AuCl_4 + 2H_2O$. Gelbliche, in Büscheln angeordnete Nadeln. Wird durch Wasser und Weingeist zersetzt.

Reaktionen: 1. Verdampft man eine Lösung von Coffein in Chlorwasser auf dem Wasserbad, so hinterbleibt ein rötlicher Rückstand (Amalinsäure-Tetramethylalloxanthin), der mit wenig Ammoniak (siehe Theobromin) purpurfarben wird (Rochleder-Schwarzenbach)[1]. Statt Chlorwasser kann man auch Wasserstoffperoxyd

[1]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. **69** (1849) 120; Ber. d. Wiener Akad. **1864**, 259; Schwarzenbach, Chem. Zentralbl. **1861**, 989; **1864**, 1007.

und Salzsäure (E. Schär)[1]) oder Salzsäure und Kaliumchlorat (E. Richter)[2]) nehmen.

2. Zu einer in gewogenem Kölbchen dargestellten heißen Lösung von 0,1 g Coffein in 2 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure gibt man 10 ccm gesättigtes Bromwasser, kocht zur Entfernung des Broms und ergänzt das verdampfte Wasser. 2 ccm dieser Lösungen geben mit einem Tropfen einer 5%igen Lösung von Ferrosulfat und 2—3 Tropfen Ammoniak indigoblaue Färbung (François)[3]).

3. Dampft man mit Salzsäure und Kaliumchlorat ein, so gibt der Rückstand auf Zusatz von ein wenig Ferrisulfatlösung und Ammoniak tiefblaue Färbung (ist vielleicht mit der vorhergehenden Reaktion identisch).

4. Man kocht Coffein einige Minuten mit 50%iger Kalilauge. Nach Zusatz von Phosphormolybdänsäure und eventuell nochmals Alkali tritt dann Blaufärbung ein (Armani-Barboni)[4]).

Mikrochemie: 1. Mit Goldchlorid (siehe oben) (Molisch)[5]). 2. Mit Sublimat entstehen aus nicht allzu verdünnten Lösungen farblose Spieße und Prismen (Behrens)[6]).

Unterschiede von Coffein, Theobromin und Theophyllin.

	Coffein	Theobromin	Theophyllin
Kaltes Wasser	Gut löslich	Schwer löslich	Schwer löslich
Tetrachlorkohlenstoff	Löslich	Unlöslich	Schwer löslich
Diazobenzolsulfosäure und Alkali	—	—	Rotfärbung
Zusatz von Silbernitrat zur 1%igen ammoniakalischen Lösung	—	Niederschlag in der Hitze	Niederschlag in der Kälte
Zusatz von Merkuriacetat zu der Lösung in verdünnter Essigsäure	—	—	Fällung

[1]) E. Schär, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 458.

[2]) E. Richter, Apotheker-Ztg. **24** (1909) 667.

[3]) François, Chem. Zentralbl. **1898** II, 66.

[4]) Armani-Barboni, Chem.-Ztg. **34** (1910) 448.

[5]) Molisch, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel (1891) S. 15.

[6]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse Org. T. IV, 14.

Nachweis von Coffein, Theobromin und Theophyllin nebeneinander.

a) Coffein trennt man von Theobromin und Theophyllin dadurch, daß man aus alkalischer Lösung mit Benzol ausschüttelt, welches nur Coffein aufnimmt [1]) (Gadamer).

b) Coffein trennt man von Theobromin (und wahrscheinlich auch von Theophyllin), indem man zur ammoniakalischen Lösung Silbernitrat hinzufügt und so lange im Kochen hält, bis keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen. Der Niederschlag enthält alles Theobromin, im Filtrat ist das gesamte Coffein. Das Filtrat neutralisiert man, dampft zur Trockene und zieht mit Chloroform aus. Den Niederschlag löst man in verdünnter Salpetersäure, neutralisiert ebenfalls und behandelt in derselben Weise weiter (W. E. Kunze) [2]).

Trennungen des Coffeins von den beiden anderen kann man auch auf ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff basieren.

c) Theophyllin weist man neben den beiden anderen durch die Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali nach.

Nachweis von Coffein, Theobromin und Theophyllin neben anderen Verbindungen.

Zur Isolierung der drei Substanzen wird man in der Regel aus angesäuerter Lösung mit Chloroform extrahieren.

Eine rasche Isolierung kleiner Mengen kann man direkt durch Sublimation des trockenen Materials erzielen; dabei ist es noch möglich, Coffein und Theobromin voneinander zu trennen, da Theobromin etwa 100^0 höher sublimiert als Coffein.

Harnsäure (2, 6, 8-Trioxypurin) $C_5H_4N_4O_3 =$

$$\begin{array}{l} HN-CO \\ \;\,|\qquad | \\ OC\quad C-NH \\ \;\,|\qquad \| \qquad > CO. \\ HN-C-NH \end{array}$$

Im Harn des Menschen; in Exkrementen von Vögeln und Amphibien.

Farblose geruch- und geschmacklose Kriställchen, deren Formen je nach den Umständen der Abscheidung große Variationen aufweisen können; aus konzentrierten Lösungen nach Behrens linsen- und kahnförmige Gebilde, die sich in Stäbchen mit gegabelten Enden umwandeln können. Letztere fallen aus verdünnten Lösungen direkt

[1]) Der hierauf angesäuerten Lösung kann man mit Chloroform Theobromin und Theophyllin entziehen.

[2]) W. E. Kunze, Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 1.

aus. Aus Harn scheidet sich besonders häufig die Wetzsteinform ab, aus rhombischen Tafeln durch Abrundung der stumpfen Winkel entstehend. Auch noch andere Formen kommen vor. Schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern wird ohne Verflüchtigung weitgehend zersetzt.

Sehr schwer löslich in Wasser, nach His und Paul[1]) in 39480 Teilen Wasser von 18°, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln leichter, leichter auch in heißem Wasser.

Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

Unlöslich in Weingeist und Aether. Kann bei Gegenwart von Wasser durch viele anorganische und organische Basen und Carbonate in Lösung gebracht werden, so durch Kalium- und Natriumhydroxyd, deren Carbonate, besonders gut durch Lithiumcarbonate, durch Aethyl- und Propylamin, Piperidin, Piperazin, Lysidin; außerdem durch Nukleinsäure.

Von den Salzen sind nur die neutralen der Alkalien leicht in Wasser löslich, die sauren Alkalisalze und alle anderen rein anorganischen sind in Wasser schwer- oder unlöslich. Harnsäure wird also durch die meisten Mineralsalze ausgefällt. Besonders schwer löslich sind das Doppelsalz mit Silber und Magnesium, das Zinksalz, das Kupferoxydulsalz und das saure harnsaure Ammonium.

Reaktionen:

I. Fällungsreaktionen.

a) Aus Lösungen der Harnsäure fällt durch Ammoniumsalze (möglichst konzentrierte Lösung) Ammoniumurat $C_5H_3N_4O_3NH_4$ meist in Stechapfelform.

b) Durch Magnesiamixtur und ammoniakalische Silberlösung fällt ein weißer Niederschlag von harnsaurer Silbermagnesia[2]).

c) Versetzt man die Lösung der Harnsäure mit alkalischer Kupferlösung und Natriumbisulfit, so entsteht ein weißer Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul[3]) $C_5H_4N_4O_3 . Cu_2O$.

d) Ferner fällen Pikrinsäure und Phosphorwolframsäure.

II. Reduktions- und Farbenreaktionen.

a) Ein Tropfen einer Lösung der Harnsäure in Natriumcarbonat bewirkt auf einem mit Silbernitrat benetzten Filtrierpapier einen schwarzen Fleck (Schiff)[4]).

b) Erwärmt man Harnsäure mit Ammonmolybdat (7,5%ige mit

---

[1]) His u. Paul, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31** (1900) 1, 64.

[2]) Maly, Arch. d. ges. Physiol. **6** (1872) 201.

[3]) Krüger u. Schmid, Zeitschr. f. physiol. Chem. **45** (1905) 1.

[4]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **109** (1859) 67.

Schwefelsäure versetzte Lösung), so entsteht blaugrüne Färbung oder Niederschlag (Gigli)[1], mit Phosphormolybdänsäure in alkalischer Lösung Blaufärbung (Offer)[2].

c) Versetzt man die alkalische Lösung mit Zinksulfat, so entsteht ein Niederschlag von basischem Zinkurat, der sich durch Oxydation an der Luft langsam, rascher nach Zusatz von Oxydationsmitteln wie Ferricyankalium und Natriumperoxyd blau färbt (Ganassini)[3].

d) Erwärmt man Harnsäure mit Salpetersäure auf dem Dampfbad, wobei zunächst eine Oxydation zu Alloxan und Alloxantin eintritt, so hinterbleibt ein rötlicher Rückstand, der mit Ammoniak purpurfarben wird (Murexidreaktion). Nimmt man statt Ammoniak Natronlauge, so entsteht eine blaue oder blauviolette Färbung, die zum Unterschied von ähnlichen Reaktionen beim Erwärmen rasch verschwindet.

e) Man erhitzt Harnsäure mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure auf dem Dampfbad (Oxydation zu Alloxan). Ehe der Rückstand beginnt, sich rot zu färben, entfernt man vom Dampfbad. Setzt man dann konzentrierte Schwefelsäure hinzu und einige Tropfen gewöhnliches (thiophenhaltiges) Benzol, so entsteht eine Blaufärbung, die durch Verdunsten des Benzols in Braun übergeht und auf Zusatz von Benzol wieder eintritt (Denigès)[4].

Mikrochemie: Es genügt die Abscheidung der Harnsäure aus alkalischer Lösung durch Salzsäure (Formen siehe oben).

Nachweis der Harnsäure neben anderen Verbindungen.

Aus der mit Alkali zu bewerkstelligenden Lösung der Harnsäure läßt sich nach genügender Konzentration die Harnsäure zum allergrößten Teil durch Zusatz von Säure ausfällen. Mit dem Niederschlag wird man zunächst die schon mit sehr geringen Mengen ausführbare Murexidreaktion (II d) anstellen und dann noch mindestens eine der anderen Reaktionen. Man hat hierbei nur zu beachten, daß die Reduktionsreaktionen nicht sehr beweisend sind, da sie auch mit manchen anderen Körpern eintreten.

---

[1]) Gigli, Chem.-Ztg. **22** (1898) 330.

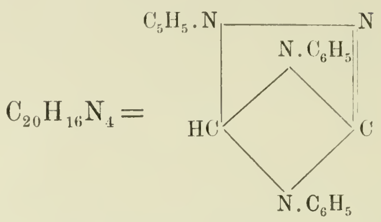
[2]) Offer, Zentralbl. f. Physiol. **8** 801; Zeitschr. f. anal. Chem. **35** (1896) 118.

[3]) Ganassini, Apotheker-Ztg. **25** (1910) 38; Vitali, Chem. Zentralbl. **1912** I, 1252.

[4]) Denigès, Journ. Pharm. Chim. [4] **18** (1888) 161.

III. Heterocyclische Basen mit mehr als zwei N im Kern.

Nitron (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol)



Gelbe Blättchen. Smp. 189°. Schwer löslich in Weingeist und Aether. Bildet eine Anzahl sehr schwer löslicher Salze, so das Nitrat $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$ (quantitative Fällung der Salpetersäure)[1] (Busch)[2].

Auch Chlorat, Perchlorat, Rhodanid und andere sind schwer löslich.

Hexamethylentetramin (Urotropin) $C_6H_{12}N_4 = (CH_2)_6N_4$.

Kristallinisches Pulver, wenn aus wäßriger Lösung langsam verdunstet, hohle sechsseitige Pyramiden. Sublimiert beim Erhitzen teilweise und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung eines aminartigen Geruchs. Schwer in kaltem Weingeist, leicht in Wasser löslich, gut auch in heißem Weingeist.

Die in der Kälte gesättigte wäßrige Lösung scheidet beim Erwärmen Hexamethylentetramin aus. Sie reagiert gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral und gibt Niederschläge mit Schwermetallsalzen und Alkaloidfällungsmitteln. Ueber die Niederschläge mit Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid vgl. S. 120.

Mit Antipyrin und Salzsäure entsteht ein Niederschlag von Tris-antipyryl-tris-methylenaminhydrochlorid $(C_{11}H_{11}ON_2)_3(CH_2)_3 . N . HCl$ (siehe S. 591).

Kochen mit verdünnten Säuren bewirkt Zerfall in Formaldehyd (siehe S. 116) und Ammoniak; dagegen ist Hexamethylentetramin gegen Alkalien recht beständig. Mit Morphin und konzentrierter Schwefelsäure blauviolette Färbung.

---

[1]) 5—6 ccm der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit werden mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert u. mit 5—6 Tropfen einer 10 %igen Lösung von Nitron in 5 %iger Essigsäure versetzt. Es entsteht entweder sofort ein voluminöser weißer Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bilden sich nach mehreren Stunden flimmernde Nädelchen.

[2]) Busch, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 38 (1905) 862; Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 494.

Mikrochemie: Außer den Niederschlägen mit Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid (siehe S. 120) ist noch der Niederschlag mit Dinitroanthrachrysondisulfosäure charakteristisch. Rotgelbe Rauten, die zu komplizierteren Aggregaten zusammentreten können. Empfindlichkeit 1 : 50000 (Rosenthaler und Ungerer)[1].

Nachweis von Hexamethylentetramin in Nahrungsmitteln[1].

a) In Weißwein: direkt nach Zusatz von Salzsäure durch den charakteristischen Quecksilberchloridniederschlag.

b) In Rotwein: Man setzt festes Bleiacetat im Ueberschuß hinzu, fällt das Blei mit festem Natriumphosphat und prüft das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat mit Quecksilberchlorid.

c) In Milch: Man setzt verdünnte Salzsäure hinzu und sättigt mit Ammonsulfat. Nach kräftigem Umschütteln filtriert man und behandelt entweder direkt mit Quecksilberchlorid oder falls noch Fetttröpfchen vorhanden, nach vorhergehendem Ausschütteln mit Petroläther.

Die hierbei erhaltenen Quecksilberchloridniederschläge kann man noch weiter untersuchen: Man erwärmt sie entweder direkt mit Morphin-Schwefelsäure: blaue oder violette Färbung, oder man destilliert sie mit verdünnter Schwefelsäure und weist im Destillat Formaldehyd nach (siehe S. 116).

---

[1]) Rosenthaler u. Ungerer, Pharm. Zentralh. 54 (1913) 1153.

Neunzehnter Abschnitt.

Aminosäuren.

Die Aminosäuren, d. h. Verbindungen, in denen ein Radikal —H der Säuren durch NH_2 vertreten ist $(X . NH_2 . COOH)$, sind im allgemeinen feste, gut kristallisierende Körper. In den Eiweißstoffen in anhydridartiger Bindung vorhanden, treten sie frei viel dort auf, wo Eiweiß zum Auf- oder Abbau gelangt, so in Keimpflanzen und reifenden Samen.

In Wasser leichter löslich als in Weingeist, sind sie in Aether gar nicht oder schwer löslich. Die natürlich vorkommenden Aminosäuren sind meist optisch aktiv, es tritt aber bei der Verarbeitung besonders durch Einwirkung von Alkalien häufig Racemisierung ein. Gegen Indikatoren vielfach neutral reagierend, sind sie imstande, sowohl als Säuren [1]) wie als Basen Verbindungen einzugehen. Als erstere bilden sie mit Metallen Salze (die Kupfersalze sind häufig schwer löslich) und können außerdem esterifiziert werden; als Basen bilden sie mit Säuren Salze. Diese sind bei den Monoaminosäuren in der Regel nicht schwer löslich genug, um zur Abscheidung verwendet werden zu können. Auch komplexe und hochmolekulare Säuren und Verbindungen, wie sie als Alkaloidfällungsmittel verwendet werden, lassen sich meist nicht bei den Monoaminosäuren zur Ausfällung verwenden. Fast allgemein sind dagegen eine Anzahl von Verbindungen analytisch brauchbar, die durch Substitution von Amino-H entstehen. Sie dienen ebensowohl zur näheren Charakterisierung der Aminosäuren als zur Abscheidung der Aminosäuren aus Gemischen.

Nachweis der Aminosäuren neben anderen Verbindungen.

Verwendet werden folgende Verbindungen:

1. Benzoylverbindungen $X . NH . (C_6H_5CO)COOH$. Man schüttelt

---

[1]) Gibt man zu Aminosäuren Formaldehyd, so gehen sie in Methylenverbindungen über, die stärkere Säuren sind als die verwendeten Aminosäuren (Sörensen, Biochem. Zeitschr. 7 [1907] 45), z. B.:

$$\underset{\text{Alanin}}{CH_3 . CH(NH_2)COOH} + \underset{\text{Formaldehyd.}}{HCHO} = CH_3 . CH(N : CH_2)COOH + H_2O$$

die mit Natronlauge (oder manchmal mit Natriumbicarbonat) versetzte Lösung mit Benzoylchlorid, das man unter Kühlung in kleinen Anteilen zugibt[1]).

Man filtriert und säuert an. Aus dem ausfallenden Gemisch von Benzoesäure und Benzoylverbindung entfernt man die erstere durch Ligroin.

Kochen mit Säuren und Alkalien spaltet die benzoylierten Verbindungen zu Benzoesäure und Aminosäure auf.

2. Benzolsulfoverbindungen X . NH . $(C_6H_5SO_2)COOH$. Entstehen durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf die Aminosäuren (E. Fischer)[2]). Durch Ansäuern der eventuell mit Tierkohle entfärbten Lösung fällt die Verbindung aus.

3. β-Naphthalinsulfoverbindungen X . NH . $(C_{10}H_7SO_2)$. COOH (E. Fischer und P. Bergell)[3]). Zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthalinsulfochlorid fügt man die Lösung der Aminosäure in der für ein Molekül berechneten Menge Normalnatronlauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Zwischenräumen von 1—1½ Stunden fügt man dann noch dreimal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Die wäßrige Flüssigkeit wird am Ende von der ätherischen getrennt, filtriert, eventuell mit Tierkohle geklärt und dann die Naphthalinsulfoverbindung durch Salzsäure zur Ausfällung gebracht.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure, bei der Glykokollverbindung z. B. durch 3stündiges Erhitzen auf 110°, werden diese Körper aufgespalten.

4. Phenylureidoverbindungen (Phenylisocyanatverbindungen), z. B. CH_2 . NH . (CONH . C_6H_5) . COOH (C. Paal)[4]). In enghalsigem Kolben löst man äquimolekulare Mengen Aminosäure und festes Aetznatron in der 8—10fachen Menge (der Säure) Wasser. Hierzu gibt man die berechnete Menge (1 Mol.-Gew.) Phenylisocyanat und schüttelt, wenn nötig, unter Kühlung bis zum Verschwinden des Cyanatgeruchs. Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung fällt man die Ureidosäure durch verdünnte Schwefelsäure.

---

[1]) Vgl. E. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **32** (1899) 2453.

[2]) E. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 2380.

[3]) E. Fischer u. Bergell, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **35** (1902) 3779.

[4]) C. Paal, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **27** (1894) 975; E. Fischer, ebenda **33** (1900) 2381.

Durch Kochen mit 25%iger Salzsäure lassen sich diese in Anhydride, die Phenylhydantoine, überführen (A. Mouneyrat)[1].

$$\underset{\text{Phenylisocyanatglykokoll}}{\begin{array}{l}CH_2\,.\,NH\,.\,CONHC_6H_5\\ |\\ COOH\end{array}} = H_2O + \underset{\gamma\text{-Phenylhydantoin.}}{\begin{array}{l}CH_2\,.\,NH\,.\,CH\,.\,N\,.\,C_6H_5\\ |\qquad\qquad\qquad\;\; |\\ CO\text{———————}\end{array}}$$

Die Phenylhydantoine scheiden sich meist beim Erkalten aus und sind zumeist in Wasser sehr schwer löslich.

5. Die α-Naphthylureidoverbindungen (α-Naphthylisocyanatverbindungen) sind manchmal noch vorteilhafter als die vorhergehenden zu verwenden. Darstellung aus α-Naphthylisocyanat und der schwach alkalisch gemachten Lösung der Aminosäuren (Neuberg und Manasse)[2]. Auch die Salze dieser Säuren lassen sich gelegentlich zu Trennungen verwenden; das Glykokoll kann z. B. als Bariumsalz der Glykokollverbindung isoliert werden.

6. Leitet man in die wäßrige Lösung bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien Kohlensäure, so entstehen Salze von Carbaminosäuren, z. B. $COO\,.\,ba\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,COOba$[3]), von denen die der Erdalkalien in Wasser oder verdünntem Weingeist schwer löslich sind. Durch Erwärmen der Erdalkalisalze mit Ammoncarbonat und Wasser regeneriert man die Aminosäuren (M. Siegfried)[4].

Neben diesen komplizierteren Verbindungen können in vielen Fällen auch einfachere Verbindungen zur Abscheidung dienen.

1. Kupfersalze. Man stellt sie meist so dar, daß man die Lösung der Aminosäure mit Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat erhitzt und die Filtrate konzentriert. Manchmal erhält man sie auch schon durch Fällen mit heißer Lösung von Kupferacetat.

2. Ein allgemeines Fällungsmittel für Aminosäuren ist nach C. Neuberg und J. Kerb[5]) Merkuriacetat bei Gegenwart von Soda.

Zu der mit 10%iger oder gesättigter Lösung von Natriumcarbonat bis zur deutlich auf Lackmus alkalischen Reaktion versetzten Lösung der Aminosäuren (10—20%ig oder eventuell dünner) fügt man bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig kleine Mengen des Merkuriacetats (25%ige Lösung). Man gibt abwechselnd so lange von den

---

[1]) Mouneyrat, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **33** (1900) 2393.

[2]) Neuberg u. Manasse, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **38** (1905) 2359.

[3]) ba = ½ Ba.

[4]) Siegfried, Zeitschr. f. physiol. Chem. **44**, 85; **46**, 401; Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 397.

[5]) C. Neuberg und J. Kerb, Biochem. Zeitschr. **40** (1912) 498.

Reagentien hinzu, als der Niederschlag sich noch vermehrt und weiß bleibt. Dann gießt man noch so viel Natriumcarbonat oder Merkuriacetatlösung oder von beiden nach, daß eine auch beim Durchrühren bestehen bleibende Gelbfärbung eintritt, und macht noch einen Zusatz von 5—8 Raumteilen 98%igen Weingeists. Die Flüssigkeit muß zuletzt neutral oder schwach alkalisch (nicht sauer) reagieren. Der abgesaugte oder abfiltrierte Niederschlag (ein Gemisch von normalen und basischen Merkurisalzen) wird mit 80%igem Weingeist gewaschen und noch feucht mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Von Prolin und Valin entgehen 25—30% der Fällung.

3. Pikrolonate stellt man dar, indem man äquivalente Mengen Aminosäure und Pikrolonsäure in möglichst wenig heißem Wasser löst (Levene und van Slyke)[1].

Farbenreaktionen:

1. Aminosäuren, welche eine freie Aminogruppe und eine freie Carboxylgruppe besitzen, geben mit Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) eine Blaufärbung[2]), wenn man ca. 1 ccm der neutralisierten Lösung der Aminosäure mit 1—2 Tropfen Reagens (0,1/30) kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann abkühlen läßt. Polypeptide, Peptone und Eiweißstoffe verhalten sich ebenfalls positiv (Ruhemann[3]), E. Abderhalden, H. Schmidt)[4]). Saure und alkalische Reaktion sind schädlich.

Die Empfindlichkeit der Reaktion (Verdünnung, in der sie noch eintritt) ist für Glykokoll 1 : 65 000, d-Alanin 1 : 26 000, d-Valin 1 : 15 000, l-Leuzin 1 : 25 000, d-l-Phenylalanin 1 : 26 000, d-Glutaminsäure 1 : 22 000, Asparagin 1 : 19 000, l-Histidin 1 : 79 000, α-Aminobuttersäure 1 : 16 000 (E. Abderhalden und H. Schmidt)[4]).

2. Die meisten Aminosäuren geben bei gleichzeitiger Gegenwart von p-Kresol und Tyrosinase eine Rotfärbung, welche mehr oder

---

[1]) Levene und van Slyke, Journ. of Biol. Chem. **12** (1912) 127.

[2]) Die Blaufärbung mit Triketohydrindenhydrat tritt nicht nur mit Aminosäuren ein, sondern noch mit einer großen Anzahl anderer Substanzen, so mit Aminen, namentlich in Verbindung mit schwachen Säuren, mit Aminoaldehyden, Harnstoffderivaten, Taurin, von den Ammoniumsalzen der Aldehyd- und Ketonsäuren, mit vielen organischen Säuren, Dicarbonylverbindungen und Halogenaldehyden nach Erwärmung mit Ammoniak (C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **56** [1913] 495). Sie tritt ferner in ähnlicher Weise ein mit Substanzen, die freie Alkohol-, Aldehyd- oder Ketogruppen besitzen (Halle, Löwenstein u. Pribram, Biochem. Zeitschr. **55** [1913] 357).

[3]) Ruhemann, Journ. of Chem. Soc. 1910; Transact. II, 1438, 2025.

[4]) E. Abderhalden u. H. Schmidt, Zeitschr. f. physiol. Chem. **72** (1901) 37.

weniger rasch in eine roten Dichroismus zeigende Blaufärbung übergeht. Der Dichroismus fehlt bei Tyrosin (R. Chodat)[1]).

Trennungsverfahren für Aminosäuren.

1. Estermethode von E. Fischer.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes[2]):

Aus der konzentrierten salzsauren Lösung der Aminosäuren wird durch Einleiten von HCl und Abkühlung die Glutaminsäure als Hydrochlorid abgeschieden. Die Mutterlauge wird im Vakuum möglichst konzentriert, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und dann durch Einleiten von HCl verestert. Durch Abkühlung auf 0° und Einimpfung kann das Hydrochlorid des Glykokollesters ausgeschieden werden. Das Filtrat konzentriert man im Vakuum bei höchstens 40°. Den Rückstand (die Hydrochloride der Aminosäureester) zersetzt man entweder in wäßriger Lösung durch Alkali und Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Aether oder in weingeistiger Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat.

Im ersteren Falle bleiben Tyrosin und die Diaminosäuren in der wäßrigen Flüssigkeit. Der Aether, der beim Durchschütteln die Ester der anderen Aminosäuren aufnimmt, wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im hohen Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei 0,5 mm Druck finden sich in den verschiedenen Fraktionen die Ester folgender Aminosäuren:

1. Fraktion	40— 55°.	Glykokoll, Valin, Alanin.
2. „	55— 80°.	Valin, Alanin, Leuzin und α-Pyrrolidincarbonsäure.
3. „	80—100°.	Valin, Leuzin und α-Pyrrolidincarbonsäure.
4. „	100—130°	Phenylalanin, Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure.
5. „	130—160°	

[1]) Chodat, Arch. d. scienc. phys. et nat. Genève [4] **33** (1912) 70, 225.

[2]) Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden. Man findet sie in folgenden Quellen:

E. Fischer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **34** (1901) 433; **39** (1906) 530.

E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (Berlin 1906, 55).

E. Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden **2**, 472 (1909).

C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie **1**, 357 (1908).

J. König, Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen III, **1** (1910) 276.

Die Estergemische können zum Teil durch Lösungsmittel voneinander getrennt werden. Die Verseifung der Ester erfolgt teils durch Wasser, teils durch Salzsäure oder Bariumhydroxyd.

Zelinsky, Annenkow und Kulikow[1]) empfehlen, die erhaltene weingeistige Lösung der Hydrochloride der Aminosäureester im Vakuum vom Weingeist zu befreien, den trockenen Rückstand mit Bleihydroxyd zu vermischen und unter allmählicher Steigerung der Temperatur des Oelbades im Vakuum zu destillieren. Das Destillat enthält die freien Ester.

Nach Abderhalden und Weil[2]) treten bei Anwendung der Estermethode bei Asparagin ca. 40%, bei Glutaminsäure ca. 30% Verluste auf, gleichgültig, mit welchem der empfohlenen Alkalien die Ester frei gemacht wurden.

2. Methylierungsverfahren von R. Engeland[3]). Als Beispiel diene die Trennung der Hydrolyseprodukte des Caseins.

Etwa 18 g Casein wurden durch 5stündiges Kochen mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hydrolysiert, zwecks Beseitigung eines Teils der Salzsäure eingeengt, dann auf etwa ½ l mit Wasser verdünnt und mit Phosphorwolframsäurelösung ausgefällt. Nach mehrtägigem Stehen wurde abgesaugt und der Niederschlag mit 5%iger Schwefelsäure ausgewaschen.

Das Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung wurde mittels Barytwasser von überschüssiger Phosphorwolframsäure befreit und nach nochmaliger Filtration der überschüssige Baryt mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde zum Sirup eingeengt. Nach dem Impfen kristallisierte hieraus die Glutaminsäure als Hydrochlorid.

Das Filtrat von der Glutaminsäure wurde mit starker Kalilauge neutralisiert; es schieden sich Leuzin und Tyrosin ab. Abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat lieferte beim Einengen weitere Mengen von Leuzin.

Das Filtrat vom Leuzin wurde methyliert, nachdem zunächst darin der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt wurde. Man löste in methylalkoholischer Kalilauge unter Zusatz von ein wenig Wasser und setzte für ein N-Atom 3 Mol. Jodmethyl in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen zu. Nach Beendigung der eintretenden heftigen Reaktion wurde die jetzt sauer reagierende Flüssigkeit mit einigen Tropfen methylalkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht und wenn alkalische oder amphotere Reaktion für einige Zeit blieb, Jodmethyl zugesetzt. Mit dem abwechselnden Zusatz von Kalilauge und Jodmethyl wurde so lang fortgefahren, bis eine dauernd neutrale oder amphotere Reaktion resultierte. Dann wurde nochmals alkalisch gemacht, etwas Jodmethyl zugesetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Wenn nötig, wurde darauf mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure neutralisiert und der Methylalkohol und das unveränderte

[1]) Zelinsky, Annenkow u. Kulikow, Zeitschr. f. physiol. Chem. 73 (1911) 459.

[2]) Abderhalden u. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. 74 (1912) 445.

[3]) Engeland, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 42 (1909) 2962.

Jodmethyl abgedampft oder abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methylalkohol aufgenommen und dieses Aufnehmen noch 1—2mal (zur Abscheidung von Kaliumjodid und -chlorid) wiederholt. Schließlich wurde mit wenig Wasser aufgenommen und zwecks Beseitigung des Jods mit frisch gefälltem Chlorsilber in der Wärme digeriert, bis in der überstehenden Flüssigkeit die Jodreaktion verschwunden war.

Das Filtrat vom Jodsilber wurde zum Sirup eingeengt und zunächst wieder mit Methylalkohol aufgenommen (Befreiung vom Kaliumchlorid), dann wurde mit Aethylalkohol aufgenommen, die vom Kaliumchlorid möglichst befreite Masse in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und mit gesättigter kalter Quecksilberchloridlösung versetzt, so lange als noch eine Trübung auftrat.

Die Fällung enthält alle Pyrrolidincarbonsäure[1]) in Form der N-Methylhygrinsäure. Nach mehrtägigem Stehen wurde abgesaugt, mit gesättigter wäßriger Quecksilberchloridlösung gewaschen, der Niederschlag in heißem Wasser und Salzsäure gelöst und mit H_2S zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde zum Sirup eingeengt und nochmals mehrmals (zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure) mit Wasser abgedampft. Dann wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit 20%iger weingeistiger Platinchloridlösung ausgefällt. Die Fällung wurde in heißem Wasser gelöst, mit H_2S vom Platin befreit und ergab so das reine Chlorid der N-Methylhygrinsäure. Analyse als Chloroaurat.

Im Filtrat der die Pyrrolidincarbonsäure enthaltenden Platinchloridfällung wurde nach Aufnehmen mit Wasser das Platin durch H_2S ausgefällt, das Filtrat vom Platinsulfid zum Sirup eingeengt und mittels 30%iger Goldchloridlösung das Goldsalz des Leuzinbetains ausgefällt.

Das Filtrat von der ersten Quecksilberchloridfällung wurde auf dem Wasserbad zum Sirup eingeengt und mit kalter, gesättigter, wäßriger Quecksilberchloridlösung versetzt. Aufarbeitung des Niederschlags wie oben. Ergebnis: Goldsalz der Trimethylaminovaleriansäure.

Das Filtrat von der zweiten Quecksilberchloridfällung wurde wieder zum Sirup eingeengt und mit einer gesättigten weingeistigen Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Die Fällung wurde mit derselben Lösung gewaschen und dann wie oben verarbeitet. Aus der Lösung der Chloride schied sich beim Einengen das Betainchlorid aus, das mittels Weingeist von der Mutterlauge abgetrennt wurde.

Die alkoholische Mutterlauge des Betains ergab mit 20%iger weingeistiger Platinchloridlösung eine Fällung, die wie oben in das Goldsalz übergeführt wurde. Dieses bestand aus Homobetainaurat (aus Alanin entstanden).

Der mit Phosphorwolframsäure entstandene, die Diaminosäuren enthaltende Niederschlag wird nach S. 639 aufgearbeitet.

Unterschied zwischen Aminosäuren und Peptonen oder Peptiden (P. A. Kober)[2]).

Die Aminosäuren geben beim Kochen ihrer Kupfersalze mit Alkali ihr Kupfer als Hydroxyd ab, Peptone und Peptide nicht.

---

[1]) Ein Teil der Pyrrolidincarbonsäure wird durch die Phosphorwolframsäure gefällt.

[2]) P. A. Kober, nach Chem. Zentralbl. **1911** II, 1063.

Das neutralisierte oder schwach alkalisch gemachte Gemisch wird ca. 15 Minuten lang mit überschüssigem Kupfercarbonat oder frisch gefälltem Kupferhydroxyd gekocht. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und mit 5—10 ccm $\frac{n}{10}$-Alkali versetzt.

Monoaminosäuren.

Aliphatische Aminosäuren.

Reaktionen:

1. Mit wenig Eisenchlorid blutrote Färbung (bei einiger Verdünnung nicht mehr gut zu sehen).

2. Mit Kupfersulfat Blaufärbung.

3. Merkurinitrat wird reduziert, langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen.

4. Kupferhydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali gelöst.

5. Mit Merkurinitrat und Merkurisulfat tritt Fällung nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumcarbonat ein.

1.—5. nach Hofmeister[1]).

6. Mit einigen Kriställchen Chinon und Natriumcarbonat geben viele von ihnen Färbungen (rot, violett oder blau)[2]).

7. Ueberführung in Chlorfettsäuren nach Jochem[3]). Die in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöste Substanz wird mit der tropfenweise zugesetzten äquimolekularen Menge Natriumnitrit versetzt. Man extrahiert mit Aether und versetzt dessen Verdunstungsrückstand (ölige Tropfen), nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitrat im Ueberschuß (Beseitigung freier Salzsäure). Das Filtrat kocht man mit konzentrierter Salpetersäure. Es findet wiederum Bildung von Chlorsilber statt (infolge Zersetzung der chlorierten Säure). Die Reaktion tritt auch mit fettaromatischen Aminosäuren, deren NH_2-Gruppe in der Seitenkette steht, ein.

8. Reaktion von R. O. Herzog[4]) (für α-Aminosäuren). Man behandelt die Hydrochloride in der Kälte vorsichtig mit Silbernitrit. Die Silbersalze der so entstandenen Oxysäuren behandelt man mit Jod (siehe Nachweis der Milchsäure S. 339).

---

[1]) Hofmeister, Ann. Chem. **189** (1877) 121.

[2]) Ursprünglich von Wurster (Zeitschr. f. Physiol. 1888, 590) für Leuzin angegeben, aber nicht spezifisch.

[3]) Jochem, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31** (1900) 119.

[4]) Herzog, Ann. Chem. **351** (1907) 263.

Glykokoll (Aminoessigsäure, Glyzin)

$$C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2) . COOH.$$

Farblose Prismen. Smp. 232—236° (vor dem Schmelzen Bräunung, dann Purpurfärbung). Löslich in ca. 4 Teilen kaltem Wasser, leicht in siedendem, kaum löslich in Weingeist; in Aether u. dgl. unlöslich.

Schmeckt süß.

Aus konzentrierteren Lösungen (von 2% an) fällt Phosphorwolframsäure (sehr konzentrierte Lösung) bei Gegenwart von 10% Schwefelsäure (Sörensen, E. Fischer).

Pikrat $C_8H_8O_9N_4 = C_2H_5NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Smp. 199—200° (Zersetzung bei 202°). Löslich in 56 Teilen Wasser von 0°; leicht in heißem.

Pikrolonat $C_{12}H_{13}N_5O_7 = C_2H_5NO_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Prismen. Smp. 214—215° (unter Zersetzung). Löslich in ca. 100 Teilen Wasser (20°).

Kupfersalz $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$. Durch Kochen der wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd oder -carbonat. Blaue Nadeln und rechtwinklige Prismen. Löslich in ca. 170 Teilen Wasser.

Silbersalz $C_2H_4NO_2Ag$. Durch Zusatz von Barytwasser zur konzentrierten Lösung von Glykokoll und Silbernitrat. Farblose, monokline Prismen, auch linsenförmig. Schwer in Wasser löslich.

Benzoylglykokoll $C_9H_9NO_3 = CH_2 . NH . (C_6H_5CO)COOH$. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Glykokoll. Eigenschaften siehe unter Hippursäure S. 618.

Aethylester $C_4H_9NO_2 = CH_2 . NH_2 . COO . C_2H_5$. Oel vom Sdp. 51,5—52,5° (10 mm). Stark alkalisch. Pikrat Smp. 157°. Hydrochlorid $C_4H_9NO_2 . HCl$. Nadeln Smp. 145° (korr.). Aus heißem absolutem Alkohol umzukristallisieren.

Phenylisocyanatglykokoll

$$C_9H_{10}N_2O_3 = CH_2NH . (C_6H_5NH . CO)COOH.$$

Spießige, büschelig oder konzentrisch angeordnete Kristalle. Smp. 195°. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Geht durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in das noch schwerer lösliche

γ-Phenylhydantoin $C_9H_8N_2O_2 = \underbrace{CH_2 . NH . CO . N}_{CO} . C_6H_5$ über.

Smp. 159—160° (korr.).

α-Naphthylisocyanatglykokoll

$$C_{13}H_{12}N_2O_3 = CH_2NH . (C_{10}H_7 . NH . CO) . COOH.$$

Farblose Nädelchen. Smp. 190,5—191,5°. Sehr schwer in Wasser

löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich durch Bariumchlorid oder Barytwasser das schwer lösliche Bariumsalz ab (C. Neuberg und A. Manasse).

β-Naphthalinsulfoglykokoll

$$C_{12}H_{11}NO_4S = CH_2 . NH . (C_{10}H_7SO_2)COOH.$$

Langgestreckte, meist büschelförmig verwachsene Blätter (aus heißem Wasser). Smp. 159° (korr.).

Glykokoll-Dithiocarbonsäuremonobenzylester

$$C_{10}H_{11}O_2NS_2 = HOOC . CH_2 . NH . CS_2 . CH_2C_6H_5.$$

Zu einem Gemisch von Glykokoll, wäßriger Kalilauge und Schwefelkohlenstoff setzt man Benzylchlorid. Farblose Nadeln (aus heißem Wasser). Smp. 165°.

Carbaminessigsaures Barium $COOba . NH_2 . CH_2 . COOba$. 3,8 g Glykokoll werden in etwas Wasser und 10 ccm 25%iger Salzsäure gelöst; nach Neutralisation mit Barytwasser werden 357 ccm Barytwasser (entsprechend 1 Liter $\frac{n}{10}$-Barytlauge) zugesetzt und unter Eiskühlung Kohlensäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein eingeleitet, dann mit Barytwasser alkalisch gemacht. Nach 1 Stunde wird der Niederschlag abgesaugt und mit eiskaltem, barytalkalischem Wasser chlorfrei gewaschen.

Reaktionen:

1. Man erhitzt 0,1 g Benzamid und 0,05 g Glykokoll zum Sieden. Erst Rot-, dann Braunfärbung, schließlich Geruch nach Ammoniak, Benzoesäure, Blausäure und (cumarinähnlich) nach Benzonitril (Denigès)[1].

2. Setzt man zu Glykokollösung erst Phenol, dann Natriumhypochlorit, so tritt Blaufärbung auf (Engel)[2]. Ist nicht spezifisch. Geht auch mit Alanin und Leuzin, dagegen nicht mit Hippursäure.

Mikrochemie: Brauchbar sind die Silber- und Kupferverbindung.

Nachweis des Glykokolls neben anderen Verbindungen.

a) Neben Nicht-Aminosäuren. Siehe die allgemeinen Methoden.

b) Neben anderen Aminosäuren. Mit Hilfe des Glykokolläthylesterhydrochlorids. Siehe außerdem die Angaben bei anderen Aminosäuren.

---

[1]) Denigès, nach Jahresber. d. Pharm. **1906**, 206.

[2]) Engel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 8 (1875) 699.

c) Neben Asparagin- oder Glutaminsäure. Mit Hilfe des Dithiocarbonsäuremonobenzylesters.

Trennung von Alanin siehe S. 620.

Hippursäure (Benzoylglykokoll)

$$C_9H_9NO_3 = CH_2NH . (C_6H_5CO)COOH.$$

Im Harn, besonders dem der Pflanzenfresser.

Weiße, vierseitige rhombische Prismen oder Nadeln. Smp. 187,5°. Gibt bei weiterem Erhitzen Rotfärbung, aromatisch riechende Dämpfe und Sublimat von Benzoesäure. Löslich in 600 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem; leicht in Weingeist und Essigäther, schwer in Aether. Unlöslich in Petroläther (Unterschied von Benzoesäure). Durch Kochen mit Säuren und Alkalien findet Aufspaltung zu Benzoesäure und Glykokoll statt.

Eine wäßrige Lösung der Hippursäure gibt keine Niederschläge mit den gewöhnlichen Alkaloidfällungsmitteln.

Reaktionen:

1. Kocht man mit Natriumhypobromit, so tritt braunrote Färbung und dann rötlicher Niederschlag auf (Dehn, Denigès)[1].

2. Man dampft Hippursäure mit starker Salpetersäure zur Trockene. Den Rückstand (Nitrobenzoesäure) vermischt man mit Sand und erhitzt im Glasröhrchen. Es tritt der Geruch nach Nitrobenzol auf. Da Benzoesäure sich ebenso verhält, nur brauchbar bei deren Abwesenheit oder nach deren Abtrennung (Lücke)[2].

3. Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Hippursäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetat, 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 3 Mol.-Gew. wasserfreiem Natriumacetat ½ Stunde auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen erhält man einen Kristallbrei des Laktimids der Benzoylamidozimtsäure (Spiro)[3]. Rein durch Waschen mit Weingeist und Umkristallisieren ebendaraus. Smp. 165—166°.

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_6H_5CO.NH.CH_2.COOH} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} = C_6H_5.CO.NH.C{:}(CH.C_6H_5).COOH + H_2O$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5CO.N.C{:}(CHC_6H_5.CO$$

Laktimid der Benzoylamidozimtsäure.

4. Die fein gepulverte Substanz und etwas roten Phosphor überschichtet man mit einigen Tropfen Chloroform, setzt tropfenweise

---

[1]) Dehn, nach Jahresber. d. Pharm. **1908**, 177; Denigès, Compt. rend. **107**, 662.

[2]) Lücke, Virchows Archiv **19** (1860) 196.

[3]) Spiro, Zeitschr. f. physiol. Chem. **28** (1899) 177.

überschüssiges Brom hinzu und erwärmt, bis Lösung erfolgt. Nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Wasser kocht man zur Entfernung von Brom und Chloroform, setzt Eiweißlösung hinzu und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt Violettfärbung ein. Die Reaktion beruht darauf, daß zunächst α-Oxyhippursäure $C_6H_5 . CO . NH . CHOH . COOH$ entsteht, die dann zu Benzamid und Glyoxalsäure hydrolysiert wird. Letztere (vgl. S. 385) ist der Träger der Reaktion (P. Haas)[1]).

Nachweis der Hippursäure neben anderen Verbindungen.

Man benutzt zur Trennung die Eigenschaft des Natronsalzes, in Weingeist löslich zu sein, und die der Hippursäure, aus saurer Lösung in Essigäther überzugehen. Den Rückstand dieser Ausschüttlung kann man noch mit Petroläther behandeln, um ihn von Benzoesäure und anderen darin löslichen Stoffen zu befreien. Durch Kristallisieren aus Wasser wird es dann gelingen, die Hippursäure rein zu erhalten.

Reaktion 1 kann, wenn man genügend Hypobromit zusetzt, mit Harn direkt vorgenommen werden.

d-Alanin (α-Aminopropionsäure)

$$C_3H_7NO_2 = CH_3 . CH . (NH_2)COOH.$$

Nadeln oder schiefrhombische Säulen von süßem Geschmack. Zersetzungspunkt 297° (bei raschem Erhitzen). In natürlichem Zustand rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{22} = +2{,}7^0$. Das Hydrochlorid dreht etwa viermal so stark. Teilweise Racemisierung tritt leicht ein.

Löslich in 4,6 Teilen Wasser von 17° und 500 Teilen 80%igem Weingeist.

Gibt in konzentrierter Lösung Fällung mit Phosphorwolframsäure.

Beim Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Phosphorsäure auf 220° entsteht Acetaldehyd.

Pikrolonat $C_{13}H_{15}N_5O_7 = C_3H_7NO_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Prismen. Smp. 214° (unter Zersetzung). Löslich in 62 Teilen Wasser (20°).

Kupfersalz $(C_3H_6NO_2)_2Cu$. Darstellung siehe Glykokoll. Dunkelblaue, monokline, sechsseitige Blättchen. Diese Verbindung ist leichter in Wasser löslich, als die entsprechende des Glykokolls und wird nur aus konzentrierter Lösung durch Weingeist gefällt.

Benzoyl-d-Alanin

$$C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3 . CH . (NH . C_6H_5CO) . COOH.$$

---

[1]) P. Haas, Journ. Chem. Soc. London **101**, 1254, nach Chem. Zentralbl. **1912** II, 1452.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat. Glänzende Platten. Smp. 150—151° (korr.).

Aethylester $C_5H_{11}NO_2 = CH_3CH(NH_2) . COOC_2H_5$. Sdp. 48° (11 mm). Hydrochlorid in Weingeist leicht löslich (Unterschied gegenüber der Glykokollverbindung).

Phenylisocyanat-d,l-Alanin

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = CH_3CH(NH . C_6H_5NH . CO) . COOH.$$

Blätter oder Nadeln. Smp. 168—170°. Hydantoin $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Nadeln. Smp. 172—173° (korr.). Sehr schwer in Wasser löslich.

β-Naphthalinsulfo-d-Alanin

$$C_{13}H_{13}NO_4S = CH_3CH . (NH . SO_2 . C_{10}H_7) . COOH.$$

Kristallwasserhaltige, büschelförmig verwachsene Nädelchen. Smp. 122 bis 123°. Bariumsalz schwer löslich.

Trennung des Glykokolls von Alanin.

1. Man löst das Gemisch in 3—4 Teilen heißem Wasser, fügt so viel Pikrinsäure hinzu, daß zwar das Glykokoll, nicht aber das Gesamtgemisch neutralisiert ist, und beläßt bei 0°, worauf das Glykokollpikrat auskristallisiert (F. A. Levene und D. D. van Slyke)[1].

2. Man stellt die carbaminoessigsauren Bariumsalze dar (vgl. S. 610). Das des Glykokolls scheidet sich aus, die Alaninverbindung bleibt in Lösung (Siegfried)[2].

β-***Alanin*** (β-Aminopropionsäure). $C_3H_7NO_2 = CH_2 . NH_2 . CH_2COOH$. Entsteht bei der Fäulnis von l-Asparaginsäure. Schiefrhombische Prismen oder glasglänzende Tafeln. Smp. ca. 200°. Schwer löslich in verdünntem, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Fällbar mit Phosphorwolframsäure. Der Aethylester zersetzt sich beim Schmelzen in Ammoniak und Acrylsäureäthylester. Bei gelindem Erwärmen mit Alkali oder Bleioxyd entsteht Ammoniak; die entstandene Lösung reduziert augenblicklich kaltes Permanganat (Abderhalden und Fodor)[3].

Benzoyl-β-Alanin. Farblose, flache Säulen. Smp. 120°.

Aethylester. Sdp. 58° (14 mm).

Phenylisocyanat. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Smp. 171—172° (korr. 174°).

l-Serin (α-Amino-β-oxypropionsäure)

$$C_3H_7NO_3 = CH_2OH . CH(NH_2)COOH.$$

Sechsseitige Tafeln oder Prismen. Smp. 223° (unter Zersetzung),

---

[1]) Levene u. v. Slyke, Journ. of Biol. Chem. **12** (1912) 285.

[2]) Siegfried, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 400.

[3]) Abderhalden u. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chem. **85** (1913) 112.

228° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = -6,83°$ (in 10%iger Lösung). Racemisiert leicht. Löslich in etwa 3 Teilen Wasser.

Die Phenylisocyanatverbindung ist in Wasser leicht löslich.

β-Naphthalinsulfo-d,l-serin

$C_{13}H_{13}NSO_5 = CH_2OH . CH . (NH . C_{10}H_7SO_2)COOH.$

Nädelchen (aus Weingeist). Smp. 214° (korr.). Löslich in 70 bis 80 Teilen Wasser.

Nachweis neben anderen Aminosäuren (E. Fischer).

Man schüttelt die betreffende Esterfraktion (siehe S. 612), die bei einer Badtemperatur von 100—130° und 0,5 mm Druck übergeht, mit ein wenig Wasser und dem 5—8fachen Volumen Petroläther. Der Ester scheidet sich als Oel ab, während die Ester des Leuzins, des Phenylalanins und zum größten Teil auch die der Asparagin- und Glutaminsäure in Lösung bleiben.

d-Valin (α-Aminoisovaleriansäure)

$C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2 . CH . CH(NH_2)COOH.$

Glänzende, vielfach sechseckige Blättchen. Smp. 315° (korr. im geschlossenen Kapillarrohr). Löslich in ca. 11 Teilen Wasser. Geschmack bitter und schwach süß. $[\alpha]_D^{16} = + 28,2°$ (5%ige Lösung in 20%iger HCl).

Pikrolonat $C_{15}H_{19}N_5O_7 = C_5H_{11}NO_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Kristalle. Smp. 170—180°. Löslich in 83 Teilen Wasser (20°).

Phenylisocyanat-d-Valin

$C_{12}H_{16}N_2O_3 = (CH_3)_2 . CH . CH(NH . C_6H_5NH . CO) . COOH.$

Mikroskopische Prismen. Smp. 147° (korr.). In Wasser schwer löslich.

l-Leuzin (α-Aminoisobutylessigsäure)

$C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2CH . CH_2 . CH . (NH_2) . COOH.$

Im Pflanzenreich, besonders in Keimpflanzen, anormal im Harn.

Glänzende, weiße, dünne Blättchen oder auch knollige oder kugelige Gebilde. Smp. 293—295° (im geschlossenen Kapillarrohr unter Zersetzung). Bei langsamem Erhitzen tritt Sublimation in zinkoxydähnlichen Flocken und Geruch nach Amylamin auf.

Löslich in etwa 40 Teilen Wasser, sehr schwer in Weingeist.

Geschmack schwach bitter. $[\alpha]_D = -10,35°$, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend [1]) = ca. + 17° (6,5%ige Lösung). Durch 24stündiges

[1]) Nach Abderhalden in 20%iger Salzsäure $[\alpha]_D = + 15,9°$.

Erhitzen mit Barytwasser bei 170—175° tritt Racemisierung ein. Das inaktive Leuzin ist schwerer in Wasser löslich, als das aktive.

Die wäßrige Lösung gibt mit den üblichen Alkaloidfällungsmitteln, auch mit Pikrolonsäure, keine Fällung. Nur Phosphorwolframsäure fällt aus sehr konzentrierter schwefelsäurehaltiger Lösung. Schwer löslich ist das Kupfersalz, auch das Bleisalz.

Pikrolonat $C_{16}H_{21}N_5O_7 = C_6H_{13}NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Kristalle. Smp. 145—150°. Löslich in 181 Teilen Wasser (20°).

Kupfersalz $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. Hellblaue Kristallschüppchen, mikroskopisch rhombische Tafeln. Löslich in 3045 Teilen kaltem und 1460 Teilen siedendem Wasser.

Bleisalz $(C_6H_{12}NO_2)_2Pb + H_2O$. Fällt aus der heißen Lösung von Bleiacetat und Leuzin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak.

Benzoyl-l-Leuzin $C_{13}H_{17}NO_3 = C_5H_{10}(NH \cdot C_6H_5CO)COOH$. Prismen (aus Aether kristallätherhaltig). Smp. des ätherhaltigen 60° (unscharf), des ätherfreien 105—107° (korr.).

Aethylester $C_8H_{17}NO_2 = C_5H_{10} \cdot NH_2 \cdot COOC_2H_5$. Sdp. 196° (761 mm); 83,5° (12 mm). Pikrat. Smp. 129,5° (korr.).

α-Naphthylisocyanat-l-Leuzin

$$C_{17}H_{20}N_2O_3 = C_5H_{10}NH \cdot (C_{10}H_7NHCO) \cdot COOH.$$

Lange, spießartige Kristalle (aus verdünntem Weingeist). Smp. 163,5°. Schwer in Wasser löslich.

Benzolsulfo-l-Leuzin

$$C_{12}H_{17}NO_4S = C_5H_{10}NH \cdot (C_6H_5SO_2)COOH.$$

Nadeln. Smp. 86°. Schwer in Wasser löslich.

β-Naphthalinsulfo-l-Leuzin

$$C_{16}H_{19}NO_4S + H_2O = C_5H_{10}NH \cdot (C_{10}H_7 \cdot SO_2)COOH + H_2O.$$

Spießartige Prismen. Smp. 68° (korr.), nach vorhergehendem Sintern. Sehr schwer in Wasser löslich.

l-Leuzinhydantoinsäure

$$C_7H_{14}N_2O_3 = C_5H_{10}(NH \cdot CONH_2) \cdot COOH.$$

Man kocht mit einem nicht zu großen Ueberschuß von Harnstoff und Barytwasser, filtriert, leitet CO_2 ein, filtriert nochmals, engt ein und versetzt die klare Lösung mit Essigsäure, worauf die Verbindung ausfällt. Lange Nadeln. Smp. 205°. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnten Alkalien, nicht in Aether (Lippich)[1].

Reaktionen:

1. Der beim Eindampfen von Leuzin mit Salpetersäure auf dem

[1]) Lippich, Biochem. Zeitschr. 1 (1906) 380, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 47 (1908) 204.

Platinblech bleibende farblose Rückstand wird mit Natronlauge gelblich und liefert beim Erhitzen ölige, das Platinblech nicht benetzende Tropfen (Scherer)[1]).

2. Eine siedend heiße Lösung des Leuzins gibt Niederschlag mit ebensolcher Lösung von Kupferacetat.

Nachweis des Leuzins neben anderen Verbindungen.

Durch seine Wasserschwerlöslichkeit ist Leuzin verhältnismäßig leicht als solches nachzuweisen, da es aus konzentrierten Lösungen zum Auskristallisieren zu bringen ist. Eventuell muß man vorher mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff reinigen.

Nachweis des Leuzins neben anderen Aminosäuren.

a) Nachweis neben Tyrosin siehe S. 631.

b) Nachweis neben Asparaginsäure und Glutaminsäure. Man neutralisiert mit $\frac{n}{2}$-Natronlauge (Indikator Lackmus). Das Leuzin kristallisiert aus.

d-Caprin (d-α-Aminocapronsäure)

$$C_6H_{13}NO_2 = CH_3 \,.\, (CH_2)_3 \,.\, CH \,.\, (NH_2) \,.\, COOH.$$

Sechseckige zu Drusen vereinigte Blättchen (aus Wasser). Smp. ca. 282°. Sublimiert. Schwer (ca. 1,5 : 100) in Wasser löslich, nicht in absolutem Aethyl- und Methylalkohol.

$[\alpha]_D^{20}$: in wäßriger Lösung +6,53°, in 20%iger Salzsäure +14,1°. Geschmack schwach süß.

Mit Triketohydrindenhydrat blauviolette Färbung.

Das Kupfersalz bildet dunkelblaue, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Wasser). Smp. 255°.

d-Isoleuzin (α-Amino-β-methyl-β-äthylpropionsäure)

$$C_6H_{13}NO_2 = {CH_3 \atop C_2H_5}\!>\!CH \,.\, CH(NH_2) \,.\, COOH.$$

In der Rübenmelasse.

Glänzende Blättchen (aus heißem Weingeist) oder, wenn langsam aus verdünntem Weingeist kristallisierend, dünne Stäbchen und Täfelchen von rhombischem Habitus, die in Sternchen und Büscheln angeordnet sind und teils abgestumpfte, teils an einer Seite keilförmig zugespitzte Ecken besitzen. Smp. 280° (im geschlossenen Kapillar-

[1]) Scherer, Ann. Chem. **112** (1859) 257.

rohr). Beim Erhitzen im offenen Röhrchen erfolgt bei 230° Sublimation wolliger Flocken und eigentümlicher Geruch. $[\alpha]_D$ = ca. + 10° (3%ige wäßrige Lösung). Dreht in salzsaurer Lösung stärker.
$[\alpha]_D^{20} = + 36{,}8°$ (in 20%iger Salzsäure).

Löslich in 26 Teilen Wasser von 15,5° (also leichter als l-Leuzin), in Weingeist, selbst in heißem, nur wenig löslich.

Geschmack stark bitter, adstringierend.

Gibt mit den üblichen Alkaloidfällungsmitteln keine Fällungen. Kupfersalz schwer löslich. Fällbar mit Bleiacetat.

Pikrolonat $C_{16}H_{21}N_5O_7 = C_6H_{13}NO_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Kristalle. Smp. ca. 170°. Löslich in 176 Teilen Wasser (20°).

Kupfersalz $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$. Blättchen, die zu stern-, büschel- und rosettenartigen Aggregaten vereinigt sind, auch als herzförmige Zwillingskristalle. Löslich in 278 Teilen Wasser (17°), 55 Teilen Methylalkohol (17°) und 476 Teilen Aethylalkohol (18°).

Phenylisocyanat-d-Isoleuzin

$$C_{13}H_{18}N_2O_3 = C_5H_{10}NH . (C_6H_5NHCO)COOH.$$

Blättchen. Smp. 119—120°. Unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Hydantoin $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Lange, seidenglänzende Nadeln. Smp. 78—79°. Schwer in Wasser löslich.

α-Naphthylisocyanat-d-Isoleuzin $C_{17}H_{20}N_2O_3$. Nadeln. Smp. 178° (nach vorherigem Erweichen bei 176°).

Trennung des Isoleuzins von Leuzin.

Die Kupfersalze werden mit heißem Methylalkohol ausgekocht. Es wird vorwiegend die Verbindung des Isoleuzins gelöst (F. Ehrlich)[1].

Kreatin (α-Methylguanidinessigsäure)

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C:NH \\ | \\ N(CH_3)CH_2COOH \end{array} + H_2O.$$

Im Muskel und Fleischextrakt.

Farblose, bitter schmeckende, monokline Prismen, die bei 100° das Kristallwasser verlieren.

Löslich mit neutraler Reaktion in 74 Teilen Wasser von 18°, leichter in heißem, ferner in 9400 Teilen absolutem Alkohol, nicht in Aether.

Fällbar durch Merkurinitrat + Alkali, nicht durch Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Bleiessig. Nicht allzuleicht löslich: das Nitrat.

[1]) F. Ehrlich, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 37 (1904) 1821.

Reduziert alkalische Kupferlösung (das Kupferoxydul bleibt in Lösung). Kocht man mit präzipitiertem Quecksilberoxyd und Alkali, so entsteht neben Oxalsäure das unangenehm riechende Methylguanidin.

Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in das leicht nachzuweisende Kreatinin (siehe unten) übergeführt.

Ueber eine Farbenreaktion des Kreatins siehe S. 639, Anm. 1.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Hat man durch Vorversuch die Abwesenheit von Kreatinin nachgewiesen, so führt man in dieses (siehe oben) über und weist Kreatinin nach.

Trennung des Kreatins von Kreatinin.

Man zieht mit heißem absolutem Alkohol aus, in welchem Kreatin kaum, Kreatinin gut löslich ist.

Kreatinin (Methylglycocyamidin)

$$C_4H_7N_3O\,^{1)} = NH : C\begin{cases} N(CH_3).CH_2.CO \\ NH \text{———————} \end{cases} .$$

Im Harn und Fleischextrakt.

Farblose, stark glänzende Prismen. Zersetzungspunkt 235°. Löslich mit alkalischer Reaktion in 11,5 Teilen Wasser von 16°, besser in heißem; in 625 Teilen absolutem Alkohol, mehr in heißem, im Aether nahezu unlöslich. Geht durch Alkalien, besonders beim Erwärmen, in Kreatin über. Wirkt reduzierend auf alkalische Quecksilber- und Kupferlösung, nicht auf alkalische Wismutlösung.

Bildet mit Kupferoxydul eine Verbindung, die man erhält, wenn man die Lösung des Kreatinins in gesättigter Sodalösung mit einigen Tropfen Fehlingscher Lösung auf 50—60° erhitzt.

Verbindet sich mit Säuren und manchen Salzen.

Fällbar durch Phosphormolybdän- und -wolframsäure aus angesäuerter Lösung (noch aus 1 : 10000), aus konzentrierteren Lösungen auch durch Sublimat und Merkurinitrat, ferner durch Silbernitrat (besonders nach geringem Ammoniakzusatz).

Schwer löslich sind weiter das Monopikrat, die Doppelverbindung des Pikrats mit Kaliumpikrat und das Kreatinin-Chlorzink.

---

[1]) Bei langsamem Verdunsten der kalten wäßrigen Lösung mit 2 Mol. Kristallwasser.

Silberverbindung $C_4H_7N_3O . AgNO_3$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

Monopikrat $C_{10}H_{10}N_6O_8 = C_4H_7N_3O . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 212—213°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Kreatininpikrat-Kaliumpikrat

$$C_4H_7N_3O . C_6H_3N_3O_7 + C_6H_2O_7N_3K.$$

Aus wäßriger Kaliumsalze enthaltender Lösung (so aus Harn) durch weingeistige Pikrinsäurelösung. Gelbe Nadeln oder Prismen, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Kreatinin-Chlorzink $(C_4H_7N_3O)_2 . ZnCl_2$. Aus konzentrierter wäßriger oder weingeistiger von Mineralsäuren freier (eventuell Zusatz von Natriumacetat) Lösung durch konzentrierte Lösung von Zinkchlorid. Je nach den Bedingungen der Abscheidung prismatische Kristalle oder (wenn aus Harn) Kugeln oder Rosetten aus feinen Nadeln oder büschel- und pinselartige Gebilde.

Reaktionen [1]):

1. Versetzt man die Lösung mit einer solchen von Nitroprussidnatrium (verdünnt, frisch bereitet), dann mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinrot, später gelb. Erhitzt man dann mit überschüssiger Essigsäure [2]), so färbt sich die Flüssigkeit grünlich, dann blau. Zuletzt scheidet sich ein Niederschlag von Berlinerblau ab (Weyl-Salkowski) [3]).

2. Mit Pikrinsäure und Natronlauge Rotfärbung, die durch Säure in Gelb übergeht (Jaffé) [4]).

Nachweis des Kreatinins neben anderen Verbindungen.

In vielen Fällen wird schon die Fällung mit Chlorzink zur Isolierung genügen. Um daraus das Kreatinin zu gewinnen, löst man es in heißem Wasser und behandelt die Lösung mit überschüssigem Bleihydroxyd. Aus dem Filtrat entfernt man das Blei mit Schwefelwasserstoff, dampft ein und behandelt den Rückstand zur Beseitigung etwa entstandenen Kreatins mit Alkohol (siehe S. 625).

---

[1]) Die Reaktionen von Jaffé und Weyl-Salkowski treten auch mit N-Methylhydantoin $C_4H_6O_2N_2$ (Smp. 155—156°) ein (Ackermann, Zeitschr. f. Biologie **62**, 208; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1562).

[2]) Bei der Neutralisation kann sich ein kristallinischer Niederschlag ausscheiden (Kraus).

[3]) Weyl, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **11** (1878) 2175; Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **4** (1880) 133; **9** (1884) 127.

[4]) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chem. **10** (1886) 399.

Ueber den Nachweis in Fleischextrakt, Suppenwürzen u. dgl. siehe K. Micko, Zeitschr. für Unters. der Nahrungs- u. Genußm. **19** (1910) 426.

Trennung von Kreatin siehe S. 625.

Aromatische Aminosäuren.

Feste Körper, die sich wie die aliphatischen mit Basen und Säuren verbinden, jedoch nicht mit Essigsäure, so daß sie damit abgeschieden werden können.

Mit Bromwasser entstehen weniger basische Bromsubstitutionsprodukte.

Ihr chemisches Verhalten ist analog dem der zugrunde liegenden Basen. Sie lassen sich z. B. diazotieren und dann mit Phenolen zu Farbstoffen kuppeln.

Mit Salzsäure im Rohr auf 200° erhitzt, zerfallen sie in Amin und CO_2.

Aminobenzoesäuren $C_7H_7NO_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$.

o-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure). Farblose oder meist (weil nicht absolut rein) gelbliche Prismen oder Blättchen. Smp. 144 bis 145°. Bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt sublimierbar; bei starkem Erhitzen erfolgt Zerfall in Anilin und CO_2. Geschmack süß. Die wäßrige Lösung fluoresziert blau. Löslich in 285 Teilen Wasser (13,8°), 10 Teilen 90%igem Weingeist (9,6°), 6,25 Teilen Aether (9,6°).

Cuprisalze und Silbernitrat geben schwer lösliche Niederschläge.

Die (mit Natriumnitrit) diazotierte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Naphtholdisulfosäure R einen gelbroten, aus heißem Wasser in feinen verfilzten Nadeln kristallisierenden Farbstoff.

Kocht man eine Mischung von Anthranilsäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Wasser, Weingeist oder Benzol, so scheidet sich ein rotes Additionsprodukt aus: $CO_2H \cdot C_6H_4NH_2 \cdot COH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Smp. 180—182°.

$Cu(C_7H_6NO_2)_2$. Rhombische, stark polarisierende, pseudohexagonale Blättchen (Behrens), in Wasser fast unlöslich, auch in stark verdünntem Ammoniak schwer löslich.

$AgC_7H_6NO_2$. Sternförmige Gruppen dünner gegabelter Blättchen mit starker Polarisation. Entsteht am besten auf Zusatz einer Spur Ammoniak (Behrens).

A c e t y l a n t h r a n i l $C_9H_7NO_2 = CH_3 \cdot \overset{C:N}{\underset{O.CO}{\cdot}} > C_6H_4$. Man erhitzt 1 Mol. Anthranilsäure und 2,5 Mol. Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Dampfbad (bis zur klaren Lösung) und destilliert die Reaktionsmasse fraktioniert im Vakuum. Nädelchen. Smp. 80—81°. Sdp. 147° (14 mm).

m-Aminobenzoesäure (Benzaminsäure). Kristallwarzen. Smp. 174°. Teilweise unzersetzt sublimierend, Geschmack süß. Löslich in 178 Teilen Wasser (13,6°), 45,5 Teilen Weingeist (9,6°), 55,3 Teilen Aether (5,6°). Kupfer- und Silbersalz schwer löslich.

$Cu(C_7H_6NO_2)_2$. Hellgrüne Körner und sehr kleine Stäbchen.

$AgC_7H_6NO_2$. Stark polarisierende Drusen kleiner, meist keilförmig ausgebildeter schiefwinkliger Prismen (B e h r e n s).

p-Aminobenzoesäure. Rötliche oder gelbe monokline Kristallbüschel. Smp. 186—187°. Sublimierbar. Löslich in 294 Teilen Wasser (12,8°), 8,8 Teilen Weingeist (9,6°), 12,2 Teilen Aether (5,8°). Das Kupfer- und Silbersalz ist leichter löslich als das der Isomeren.

Verbindung mit Bleiacetat $C_2H_6NO_2 . Pb . C_2H_3O_2$. Kristallinischer Niederschlag, der aus der wäßrigen Lösung durch Bleiacetat fällt.

Reaktionen der drei Aminobenzoesäuren (O e c h s n e r d e C o n i n c k)[1].

	Aminobenzoesäuren		
	Ortho-	Meta-	Para-
Konzentrierte Schwefelsäure	Sofort Schwarzfärbung	Ziemlich stark widerstandsfähig	
Mit Bariumperoxyd kurze Zeit schwach erhitzt	Keine Färbung	Mit alkoholhaltigem Wasser granatrote Färbung	Keine Färbung
Mit gleichen Teilen Chlorzink bis zum Schmelzen erhitzt	Schmelze bernsteingelb. Löst sich in warmem, starkem Weingeist mit stark gelber Farbe	Weingeistige Lösung der Schmelze tief violett gefärbt, manchmal mit grünlichem Reflexe	Wie die m-Säure
Man erhitzt vorsichtig mit geringem Ueberschuß von Zinnchlorid und nimmt nach dem Erkalten mit alkoholhaltigem Wasser auf	Fuchsinrote Lösung	Negativ	Negativ

[1]) O e c h s n e r d e C o n i n c k, Compt. rend. **114**, 595, 758, 1275; nach Zeitschr. f. anal. Chem. **31** (1892) 569; **32** (1893) 233.

Fettaromatische Aminosäuren.

Phenylglykokoll (Phenylglycin, Phenylaminoessigsäure)

$C_8H_9NO_2 = C_6H_5 . CH . (NH_2)COOH.$

Kleine farblose Kristalle. Smp. 126—127°. Geht bei 140—150° in das Anhydrid $C_6H_5N\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right.$ über (Smp. 263°). Liefert durch Kalischmelze Indigo.

Gibt man zu einer Lösung von Phenylglykokoll in Wasser zweimal kurz hintereinander das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse stark und auf dem Boden des Kölbchens tritt Violettfärbung auf, die allmählich in Braun übergeht. Gleichzeitig Bittermandelgeruch. Die Flüssigkeit bildet zwei Schichten: die obere ist farblos und erhält zuletzt ein milchartiges Aussehen (Oechsner de Coninck).

Phenylglycincarbonsäure (Phenylaminoessigsäure-2-carbonsäure) $C_9H_9O_4N = C_6H_4<^{COOH}_{NH . CH_2 . COOH}$. Nadeln (aus Methylalkohol). Smp. ca. 215°. Gibt mit Aetzkali oder Natriumamid geschmolzen über Indoxyl Indigo. Erhitzt man Phenylglycincarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und gibt zur abgekühlten Flüssigkeit Natriumnitrit, Natronlauge und α-Naphthol, so tritt rosarote Färbung auf.

l-Phenylalanin (β-Phenyl-α-aminopropionsäure)

$C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5 . CH_2 . CH . NH_2 . COOH.$

Unter anderem in Keimpflanzen von Leguminosen.

Kleine glänzende Blättchen oder feine Nadeln. Smp. 283° (korr. bei raschem Erhitzen). Beim Erhitzen sublimiert ein Teil unzersetzt, ein anderer Teil zersetzt sich, so daß ein kristallinisch erstarrendes, anfangs flüssiges Sublimat (Phenyläthylamincarbonat) und ein gelber kristallinisch erstarrender Rückstand (Phenyllactimid) entstehen.

Löslich in 33 Teilen Wasser von 25°, besser in siedendem, in Weingeist u. dgl. fast unlöslich.

$[\alpha]_D^{16} = - 35,3°$ (in 2—3%iger Lösung). Durch 48stündiges Erhitzen mit der 20fachen Menge Wasser und der 3fachen Menge Bariumhydroxyd auf 155—160° erfolgt Bildung der in Wasser schwerer löslichen Racemverbindung.

Fällungen treten ein mit Hypobromit, Merkurinitrat, Phosphorwolframsäure; die 1%ige Lösung wird nicht gefällt durch Jodjodkalium und Kaliumwismutjodid.

Schwer löslich sind Kupfersalz, Pikrat, Pikrolonat.

Pikrolonat $C_{19}H_{19}N_5O_7 = C_9H_{11}NO_2 . C_{10}H_8N_4N_5$. Kristalle. Smp. 208° (unter Zersetzung). Löslich in 294 Teilen Wasser (20°).

Phenylisocyanat-d, l-Phenylalanin
$C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_9H_9O_2NH . CO . NHC_6H_5$.
Nadeln. Smp. 182°. Schwer in Wasser löslich. Hydantoin $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Nadeln. Smp. 173—174° (korr.). Sehr wenig in Wasser löslich.

Reaktionen: 1. Die Lösung des Phenylalanins in verdünnter Schwefelsäure gibt mit Kaliumbichromat gekocht den charakteristischen Geruch nach Phenylacetaldehyd (E. Fischer)[1].

2. Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure bewirkt Gelbfärbung.

Trennung von anderen Aminosäuren.

Wird zum Unterschied von anderen Monoaminosäuren durch Phosphorwolframsäure noch aus sehr verdünnten Lösungen (bis ausschließlich 0,125%) gefällt.

l-Tyrosin (β-p-Oxyphenyl-α-aminopropionsäure, p-Oxyphenylalanin) $C_9H_{11}NO_3 = (C_6H_4OH) . CH_2 . CH . (NH_2) . COOH$. Verbreitet im Pflanzenreich, besonders in Keimpflanzen, gelegentlich im Harn.

Farblose, seidenglänzende feine Nadeln, oft zu größeren büschelförmigen Aggregaten vereinigt; wenn unrein, Kugeln oder Knollen bildend. Bei 314—318° (korr.) Zersetzung unter Gasentwicklung.

Löslich in 2450 Teilen Wasser von 17°, leichter in heißem, sehr schwer in Weingeist und Eisessig. Löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

$[\alpha]_D^{20}$ = ca. —8° (4%ig in 21%iger Salzsäure) ca. —16° (5%ig in 4%iger Salzsäure). Durch Behandlung mit Alkalien entsteht das schwerer lösliche r-Tyrosin.

Tyrosin wird durch die üblichen Alkaloidfällungsmittel nicht gefällt, auch nicht durch Phosphorwolframsäure.

Schwer löslich sind Kupfer- und Bleisalz (letzteres durch Kochen mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser), auch das Pikrolonat.

Pikrolonat $C_{19}H_{19}N_5O_8 = C_9H_{11}NO_3 . C_{10}H_8N_4O_5$. Stäbchen. Zersetzungspunkt 260°. Löslich in 345 Teilen Wasser (20°).

α-Naphthylisocyanat-l-tyrosin
$C_{20}H_{18}N_2O_4 = (C_6H_4OH) . CH_2 . CH . (NH . CO . NH . C_{10}H_7) . COOH$.
Sternförmig gruppierte Nadeln. Smp. 205—206°.

Reaktionen:

1. Mit Millons Reagens erwärmt Rotfärbung oder roter Niederschlag (Hofmann)[2].

[1] E. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 33 (1901) 174.
[2] Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 87 (1853) 123.

2. Erwärmt man Tyrosin einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und sättigt mit Bariumcarbonat, so wird das Filtrat mit Eisenchlorid violett (Piria)[1].

3. Löst sich in kalter konzentrierter Salpetersäure mit gelber Farbe, die mit Natronlauge in Orange umschlägt.

4. Versetzt man eine salzsaure Tyrosinlösung mit Bromwasser, so tritt auf Zusatz von Natronlauge eine Dunkelfärbung und beim Erhitzen braunrote Färbung ein.

5. Versetzt man eine kochende, essigsaure Tyrosinlösung tropfenweise mit 1%igem Natriumnitrit, so entsteht eine violette Flüssigkeit (Wurster)[2].

6. Sodaalkalische Tyrosinlösung gibt mit sodaalkalischer Diazobenzolsulfosäure Rotfärbung (Landsteiner, Pauly)[3].

7. Durch starkes Erhitzen mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung aus 1 Vol. Formaldehyd, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf (Denigès, Mörner)[4].

8. Tyrosinase bewirkt erst hellrote, dann dunklere Färbung, schließlich Abscheidung eines dunklen Niederschlags (Bertrand). Bringt man z. B. wäßrige Tyrosinlösung auf Rüben- oder Kartoffelschnitte, so tritt bald Schwarzfärbung ein.

Nachweis des Tyrosins neben anderen Verbindungen.

Erfolgt wie beim Leuzin (siehe S. 623).

Trennung des Tyrosins von Leuzin.

Man behandelt mit Eisessig, in dem nur das Leuzin löslich ist. Man kann auch mit einem Gemisch von Eisessig und 95%igem Weingeist bis zum beginnenden Sieden erhitzen und dann vom ungelösten Tyrosin abfiltrieren (Habermann und Ehrenfeld)[5].

Methyltyrosin (Ratanhin, Surinamin, Geoffroyin, Angelin, Andirin, β-p-Oxyphenyl-α-methylaminopropionsäure)

$$C_{10}H_{13}NO_3 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2\,.\,CH\,.\,NH(CH_3)\,.\,COOH\ (4)}.$$

[1] Piria, Ann. d. Chem. u. Pharm. 82 (1852) 252.

[2] Wurster, Zentralbl. f. Physiol. 1 (1887) 193; 2 (1888) 590.

[3] Landsteiner, Zentralbl. f. Physiol. 8 (1894) 773; 9 (1895) 434; Pauly, Zeitschr. f. physiol. Chem. 42 (1904) 517.

[4] Denigès, Compt. rend. 130 (1900) 583; Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902) 86.

[5] Habermann u. Ehrenfeld, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902) 24.

In der Ratanhiawurzel, der Geoffroyarinde (von *Andira inermis*) u. a. Nadeln, eventuell in Drusen. Smp. 233 °. Löslich in 700 Teilen kaltem und 200 Teilen siedendem Wasser. Schwer in Weingeist löslich. Reaktionen ähnlich denen des Tyrosins.

Heterocyclische Aminosäuren.

l-α-Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure)

$$C_5H_9NO_2 = \begin{array}{c} CH_2 \text{———} CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH.COOH. \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{array}$$

Flache Nadeln. Smp. 206—209 ° (220—222 °) unter Entwicklung von Pyrrolidingeruch. Geschmack süß. Leicht löslich in Wasser, auch in Weingeist löslich, unlöslich in Aether.

$[\alpha]_D^{20} = -77{,}4°$ (in 7 %iger Lösung).

Fällt aus schwefelsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure. Das Kupfersalz ist leicht löslich. Fällbar aus methylalkoholischer Lösung durch methylalkoholisches Quecksilberacetat unter Zusatz von methylalkoholischer Natronlauge (C. Neuberg).

Phenylhydantoin $C_{12}H_{12}N_2O_2$. Prismen. Smp. 144 ° (korr.). Schwer in Wasser löslich.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

In Betracht kommt die Fällung mit Phosphorwolframsäure, ferner die Darstellung des Kupfersalzes und dessen Abtrennung mit Hilfe seiner Löslichkeit in heißem, absolutem Alkohol. Zur Trennung von anderen Aminosäuren ist auch die Eigenschaft des Prolins wichtig, in absolutem Weingeist löslich zu sein.

l-Oxyprolin (Oxy-α-Pyrrolidincarbonsäure) $C_5H_9NO_3$. Tafeln. Smp. ca. 270 ° (unter Zersetzung), leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = -81{,}04°$ (in 9,3 %iger wäßriger Lösung).

β-Naphthalinsulfoverbindung $C_{15}H_{15}NO_5S + H_2O$. Blättchen. Smp. 91—92 ° (nach vorhergehendem Sintern). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, gut in Weingeist.

l-Tryptophan (β-Indol-α-aminopropionsäure)

$$C_{11}H_{12}N_2O_2 = \begin{array}{c} \text{(Benzolring)} \text{———} C.CH_2CH(NH_2)COOH \\ \qquad\qquad | \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad \diagdown\ \diagup CH \\ N \\ H \end{array}$$

Glänzende Blättchen, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich, und auch in heißem Weingeist nicht leicht löslich. Smp. 289° (korr.) nach vorheriger Gelbfärbung (anscheinend sehr abhängig von der Art des Erhitzens).

$[\alpha]_{20}^{D} = -72{,}37°$ (in 5,4 %iger wäßriger Lösung. Dreht in alkalischer und saurer Lösung nach rechts.

Gegen Lackmus sauer.

Fällbar durch Quecksilbersulfat und (unter bestimmten Umständen) durch Silbernitrat + Barytwasser.

Schwer löslich sind unter anderem das Kupfersalz, das Pikrat und Pikrolonat.

Benzolsulfo-l-Tryptophan

$$C_{17}H_{16}N_2O_4S = C_{11}H_{11}O_2N_2 . SO_2C_6H_5.$$

Nadeln. Smp. 185° unter Zersetzung.

Phenylisocyanat-l-Tryptophan

$$C_{18}H_{17}N_3O_3 = C_{11}H_{11}O_2N_2 . CO . NH . C_6H_5.$$

Nadeln (aus methylalkoholischer Lösung durch Wasser). Smp. 166°. Schwer in Wasser löslich. Färbt sich durch Licht rot.

Reaktionen: 1. Mit glyoxalsäurehaltigem Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure Violettfärbung (Adamkiewiecz, Hopkins und Cole)[1].

2. Mit Bromwasser (Ueberschuß vermeiden) violettrote Färbung oder Fällung (Tiedemann und Gmelin, Cl. Bernard)[2].

3. Ein mit Salzsäure, dann mit Tryptophan befeuchteter Fichtenspan wird beim Trocknen purpurfarben.

4. Mit aromatischen Aldehyden und konzentrierten Säuren, besonders Salzsäure, treten Farbenreaktionen ein, so rotviolette bei Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd (E. Rohde)[3] oder Vanillin (Rosenthaler)[4].

5. Mit Millons Reagens erhitzt braunrot.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

In vielen Fällen gelingt der Nachweis bereits durch obige Farbenreaktionen.

Isolierung kann mit Hilfe des Quecksilberniederschlags erfolgen.

---

[1]) Hopkins u. Cole, Journ. of physiol. **27** (1901) 418; **29** (1903) 451; C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **6** (1907) 278.

[2]) Tiedemann u. Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen (1826); Cl. Bernard, Compt. rend. Suppl. **1** (1855).

[3]) Rohde, Zeitschr. f. physiol. Chem. **44** (1905) 161.

[4]) Rosenthaler, Apotheker-Ztg. **22** (1907) 678.

Histidin (α-Amino-β-imidazolpropionsäure)

$$C_6H_9N_3O_2 = \begin{array}{l} CH{-}NH\diagdown \\ \| \qquad\quad\; \rangle CH \\ C{-}{-}N\diagup \\ | \\ CH_2 . CH . NH_2 . COOH \end{array} .$$

Farblose Blätter. Smp. 253° (unter Zersetzung). Leicht in Wasser (mit alkalischer Reaktion) löslich, schwer in Weingeist, nicht in Aether.

Linksdrehend $[\alpha]_D = - 39{,}74°$ (in 3,2%iger wäßriger Lösung). Dreht auf Zusatz von Salzsäure nach rechts.

Fällbar durch Phosphorwolframsäure (in dessen Ueberschuß löslich), durch Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung, durch Silbernitrat + NH_3 (oder Barytwasser) Niederschlag in Ammoniak löslich.

Nicht fällbar durch Bleiessig oder Gerbsäure.

β-Dinaphthalinsulfohistidin

$$C_{26}H_{21}N_3O_6S_2 = C_6H_7N_3O_2(C_{10}H_7SO_2)_2.$$

Glänzende Nadeln (aus Weingeist). Smp. 149—150° nach vorherigem Sintern bei 140°.

p-Nitrobenzoylhistidin

$$C_{13}H_{12}N_4O_5 = C_6H_8N_3O_2(NO_2 . C_6H_4CO).$$

Zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 10 g Histidinmonohydrochlorid in 25 ccm Wasser gibt man unter Umrühren mit Wittschen Rührer innerhalb einer Stunde eine Lösung von 20 g Nitrobenzoylchlorid in 70 ccm Benzol und läßt gleichzeitig aus einem zweiten Tropftrichter in demselben Tempo eine Lösung von 12 g Aetznatron in 100 ccm Wasser hinzulaufen. Aus der wäßrigen Schicht fällt man mit rauchender Salzsäure Nitrobenzoesäure. Das mit Ammoniak eben alkalisch gemachte Filtrat wird auf mindestens zur Hälfte eingedampft und vorsichtig mit Essigsäure angesäuert, die nach 24 Stunden abgeschiedenen Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert. Feine Nadeln. Smp. 251—252°.

Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Reaktionen: 1. Erwärmt man die ätzalkalische Lösung nach Zusatz von ein wenig Kupfersulfat, so entsteht eine violette, allmählich in Rot übergehende Färbung = Biuretreaktion (R. O. Herzog)[1].

2. Kocht man im Reagenzglas mit Salzsäure und ein wenig Kaliumchlorat, verdampft dann im Schälchen zur Trockene und befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, so färbt er sich rot oder purpurviolett (S. Fränkel)[2].

---

[1]) Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem. **37** (1902) 248.

[2]) Fränkel, Sitzungsber. d. Wien. Akad., math.-naturw. Kl. IIb **112** (1903) 92.

3. Kuppelt man mit Diazobenzolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung, so tritt Rotfärbung ein (1 : 20 000 dunkelkirschrot; 1 : 100 000 blaßrot) (Pauly)[1].

4. Erhitzt man mit Bromwasser, so tritt allmählich dunkelweinrote Färbung ein, schließlich Abscheidung schwarzer, amorpher Substanz (Knoop)[2].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Dem Nachweis muß eine Isolierung vorausgehen, die mit Hilfe des Quecksilber- oder Silberniederschlags (siehe oben) erfolgen kann. Zur Trennung von Diaminosäuren dient speziell die Fällung mit Merkurisulfat aus schwefelsaurer Lösung.

Fällt in Eiweißkörpern die Millonsche Reaktion negativ aus, so beweist Eintreten der Reaktion 3. das Vorhandensein von Histidin (Pauly).

Monoaminosäuren zweibasischer Säuren.

l-Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure)

$$C_4H_7NO_4 = COOH . CH(NH_2) . CH_2 . COOH.$$

In Zuckerrübenmelasse, Fleischextrakt; in einigen Keimpflanzen.

Rhombische Prismen. Smp. 270—271° (im geschlossenen Röhrchen, rasch erhitzt). Löslich in 256 Teilen Wasser von $+10^0$ und 18,6 Teilen siedendem Wasser. Unlöslich in absolutem Alkohol.

Dreht in wäßriger Lösung je nach der Temperatur schwach nach rechts oder links (über 75°), in alkalischer Lösung nach links, in stark salzsaurer nach rechts.

Die Kupferverbindung $C_4H_5NO_4 . Cu + 5 H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso das Bleisalz, das man durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Bleioxyd erhält.

Fällt nicht durch Bleiessig, aber durch Quecksilberacetat.

Geht durch salpetrige Säure in Aepfelsäure über.

Asparaginsäure gibt als Hydrochlorid Niederschläge mit den meisten basischen Farbstoffen, so mit Kristallviolett, Nilblau und Safranin (W. Suida)[3].

d-Glutaminsäure (α-Aminoglutarsäure)

$$C_5H_9NO_4 = COOH(CH_2)_2 . CH . NH_2 . COOH.$$

Häufig in Begleitung der Asparaginsäure.

---

[1] Pauly, Zeitschr. f. physiol. Chem. **42** (1904) 517.

[2] Knoop, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11** (1908) 356.

[3] Suida, Zeitschr. f. physiol. Chem. **50** (1907) 174.

Blättchen oder rhombische Oktaeder und Tetraeder (aus Wasser). Smp. 224—225°; 213° (korr.) nach vorheriger Erweichung. Löslich in 100 Teilen Wasser (16°), unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Rechtsdrehung der wäßrigen Lösung wird durch starke Säuren gesteigert. $[\alpha]_D = +28{,}88$ (für ca. 5%ige Lösung in 5-N-Salzsäure). Geschmack eigenartig fade und sehr schwach sauer.

Schwer löslich sind das Hydrochlorid, das Kupfersalz ($C_5H_7NO_4 . Cu + 2^1/_2 H_2O$) und das Zinksalz $C_5H_7NO_4 . Zn + 2 H_2O$ (letzteres durch Sättigung der Säure mit Zinkoxyd). Auch Merkuriacetat fällt.

Glutaminsäure geht beim Erhitzen leicht in Pyrrolidoncarbonsäure $C_5H_7NO_3$, Smp. 182—183°, über; die analoge Verwandlung zeigt der Ester bei der Verseifung (schon beim Kochen mit Wasser). Zum Nachweis der Glutaminsäure neben der Pyrrolidoncarbonsäure dient Triketohydrindenhydrat, das nur mit Glutaminsäure Blaufärbung gibt (Abderhalden und Weil)[1].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Zur Abscheidung dient das Hydrochlorid, das man durch Sättigen der wäßrigen Lösung mit Chlorwasserstoff erhält. Dadurch erfolgt auch bereits Trennung von der Asparaginsäure, die man aber außerdem mit Hilfe der Zinksalze vornehmen kann, da das Zinksalz der Asparaginsäure im Gegensatz zu dem der Glutaminsäure sich leicht in Wasser löst.

Trennung von Glykokoll, Betain und Glutaminsäure (H. Stoltzenberg)[2].

Die Lösung der Hydrochloride wird konzentriert: das Glutaminsäurehydrochlorid scheidet sich aus. Das Filtrat wird zum Sirup eingedampft und noch heiß mit absolutem Alkohol gemischt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich Betainhydrochlorid ab. Ins Filtrat leitet man HCl ein, verestert und bringt das Glykokoll als Glykokollesterhydrochlorid zur Abscheidung (vgl. auch S. 612).

Unterschiede zwischen Glutaminsäure und Pyrrolidoncarbonsäure.

1. Gegen Triketohydrinden siehe oben.

2. Glutaminsäure fällt mit Merkuriacetat, Merkuro- und Merkurinitrat, Pyrrolidoncarbonsäure nicht. Letztere gibt mit Kupferoxyd-

[1]) Abderhalden u. Weil, Zeitschr. f. physiol. Chem. 74 (1911) 445.
[2]) Stoltzenberg, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 45 (1912) 2248.

ammoniak erst Lösung, auf weitere Zugabe Fällung und schließlich tiefblaue Lösung. Glutaminsäure negativ (Abderhalden und Kautzsch)[1]).

3. Man behandelt die Silbersalze mit Jodäthyl in der Hitze. Bei Pyrrolidoncarbonsäure tritt Veresterung ein, bei Glutaminsäure nicht.

Diaminosäuren.

Zu den Diaminosäuren rechnet man in der Regel von Eiweißspaltungsprodukten Arginin, Lysin und Histidin, ferner das sekundär (aus Arginin) entstehende Ornithin.

Der Eintritt einer zweiten Aminogruppe erhöht die Basizität. Die Substanzen selbst reagieren alkalisch (Hexonbasen) und geben in viel höherem Maße Niederschläge mit Alkaloidfällungsmitteln, als die Monoaminosäuren.

Die Trennung von den Monoaminosäuren erfolgt im allgemeinen so, daß man aus verdünnter Lösung mit Phosphorwolframsäure fällt, doch können dabei auch einzelne Monoaminosäuren (aus 2%iger Lösung z. B. noch Glykokoll und Alanin) mitgefällt werden.

d-Ornithin (α-δ-Diaminovaleriansäure)

$$C_5H_{12}N_2O_2 = CH_2(NH_2) . CH_2 . CH_2 . CH . (NH_2) \; COOH.$$

Alkalischer in Wasser leicht, in Aether nicht löslicher Sirup. Die saure Lösung dreht nach rechts. In der wäßrigen Lösung lösen sich die Oxyde von Kupfer, Quecksilber und Silber; Niederschläge erzeugen unter anderem Phosphorwolframsäure, Goldchlorid, Merkurinitrat, in konzentrierteren Lösungen auch Pikrinsäure.

Nicht fällbar durch Silbernitrat + Barytwasser (Unterschied von Arginin und Histidin).

Dibenzoylverbindung (Ornithursäure)

$$C_{19}H_{20}N_2O_4 = C_5H_{10}N_2O_2(C_6H_5CO)_2.$$

Nadeln. Smp. 184—185°. Sehr schwer in Wasser löslich, am besten in heißem Weingeist.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Erfolgt bei Abwesenheit von Lysin und nach Entfernung des Histidins und Arginins als Pikrate, durch Goldchlorid und durch die Benzoylverbindung.

Näheres siehe Kossel und Weiß, Zeitschr. für physiol. Chemie 68 (1910) 160.

---

[1]) Abderhalden u. Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 78 (1912) 333.

Lysin (α-ε-Diaminokapronsäure)

$$C_6H_{14}N_2O_2 = CH_2(NH_2) . (CH_2)_3 . CH . NH_2COOH.$$

Alkalisch reagierender Sirup, dessen Hydrochlorid rechts dreht.

Fällbar durch Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid + Barytwasser, nicht durch Silbernitrat + Barytwasser (Unterschied von Arginin und Histidin).

Schwer löslich sind unter anderem auch das Pikrat und das Chloroaurat.

Pikrat $C_{12}H_{17}N_5O_9 = C_6H_{14}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Löslich in 185 Teilen Wasser von 21°.

Chloroaurat $(C_6H_{14}N_2O_2)_2HCl(HAuCl_4)_3 + H_2O$. Smp. 152 bis 155° nach Sintern bei 120°.

Dibenzoyllysin (Lysursäure)

$$C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_6H_{12}N_2O_2(C_6H_5CO)_2.$$

Blättchen. Smp. 144—145°. Saures Barytsalz in Wasser schwer löslich.

Nachweis neben anderen Verbindungen siehe S. 639.

Trennung von Lysin und Ornithin (A. Kossel und F. Weiß).

Man racemisiert durch kurzes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, stellt die Pikrate her und behandelt diese mit Methylalkohol, in dem das Lysinpikrat fast unlöslich ist.

d-Arginin (α-Amino-δ-guanidinovaleriansäure)

$$C_6H_{14}N_4O_2 = \begin{array}{l} CH_2 . NH . C{-}NH_2 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2 \qquad\quad\; NH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH . NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}.$$

Tafeln oder dünne Prismen, die zu rosettenartigen Drusen angeordnet sind. Zersetzungspunkt 207—207,5° (im Kapillarrohr). In Wasser leicht mit alkalischer Reaktion löslich, kaum in Weingeist. Dreht in saurer Lösung nach rechts. $[\alpha]_D = + 21{,}19°$ (bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure).

Fällbar unter anderem durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Neßlers Reagens, ferner durch Silbernitrat + Barytwasser und Merkurinitrat + Barytwasser.

Schwer sind auch löslich das Pikrat, Pikrolonat und das Argininkupfernitrat.

Oxydation mit Permanganat liefert Guanidin (siehe S. 509).

Pikrat $C_{12}H_{17}N_7O_9 + 2H_2O = C_6H_{14}N_4O_2 . C_6H_3N_3O_7 + 2H_2O$. Seidenglänzende gelbe Nadeln. Smp. 205—206°.

Pikrolonat $C_{16}H_{22}N_8O_7 + H_2O = C_6H_{14}N_4O_2 . C_{10}H_8N_4O_5 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Smp. 225°.

Argininkupfernitrat

$(C_6H_{14}N_4O_2)_2 . Cu(NO_3)_2 + 3$ oder $3\frac{1}{2} H_2O$.

Durch Kochen einer Lösung von Argininnitrat mit Kupfercarbonat. Kugelige Aggregate aus dunkelblauen Nadeln oder zugespitzten Prismen. Smp. des entwässerten Salzes 232—234°.

Dibenzoyl-Arginin $C_{20}H_{22}N_4O_4 = C_6H_{12}N_4O_2(C_6H_5CO)_2$. Nadeln oder rhombische Tafeln. Smp. 217—218°. Sehr schwer in Wasser löslich.

Reaktion: Mischt man 1 ccm einer 0,25%igen Lösung von Arginin mit 0,5 ccm N . KOH, verdünnt mit Wasser auf 5 ccm und gibt 1 Tropfen 1%ige Diacetyllösung hinzu, so tritt violettrote Färbung auf (Harden und Norris)[1]. Vgl. auch S. 904.

Nachweis und Trennung von Arginin, Lysin und Histidin (Kossel[2]), Schulze[3]), Weiß[4]), Steudel[5]) u. a.).

Alle drei Körper werden zunächst mit Phosphorwolframsäure aus schwefelsaurer Lösung gefällt. Der Niederschlag wird mit Barytwasser zerlegt, das Barium aus dem Filtrat durch Kohlensäure entfernt. Die Flüssigkeit wird dann mit Silbersulfat und Bariumhydroxyd (zuerst in Lösung, dann festes in kleinem Ueberschuß) versetzt. Niederschlag: Arginin und Histidin, Filtrat: Lysin.

1. Bariumsilberniederschlag. Man verrührt mit Schwefelsäure und zersetzt mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert das Filtrat mit Barytwasser unter Zusatz von Bariumnitrat. Das konzentrierte Filtrat wird dann mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat versetzt, dann mit Barytwasser bis zur Neutralisation, dann mit Ueberschuß von Bariumcarbonat. Man kocht auf: Histidinsilberniederschlag. Er wird in ähnlicher Weise wie oben zersetzt. Aus der konzentrierten von

---

[1]) Harden u. Norris, Journ. of physiol. **42**, 332; Chem. Zentralbl. **1911** II, 394. Die Reaktion tritt noch mit vielen anderen Substanzen ein, so mit Agmatin, Guanidinessigsäure, Kreatin, Dicyandiamid und Eiweißstoffen.

[2]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. **31** (1901) 165; **38** (1903) 39.

[3]) E. Schulze, ebenda **33** (1901) 547.

[4]) F. Weiß, ebenda **52** (1907) 113.

[5]) H. Steudel, ebenda **37** (1902) 219; **44** (1905) 157.

Silber, Barium und Schwefelsäure freien Flüssigkeit wird das Histidin durch weingeistige Lösung von Pikrolonsäure gefällt.

Das Filtrat vom Histidinsilberniederschlag wird mit Aetzbaryt gesättigt, der Niederschlag wird dann in derselben Weise weiter behandelt, wie der des Histidins und zuletzt das Arginin ebenfalls als Pikrolonat gefällt.

2. Das Filtrat vom Silberniederschlag enthält das Lysin. Man entfernt mit Schwefelwasserstoff das Silber, mit Schwefelsäure das Barium, fällt aus der schwefelsäurehaltigen Lösung mit Phosphorwolframsäure und zerlegt den Niederschlag wie oben. Aus der konzentrierten vom Barium durch Kohlensäure befreiten Flüssigkeit wird das Lysin durch weingeistige Pikrinsäurelösung gefällt.

Polypeptide[1]).

Die meisten Polypeptide sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich, gut in Mineralsäuren und Alkalien, auch in Weingeist unter Zusatz von wenig wäßrigem Ammoniak, weniger in Essigsäure. Geschmack fade oder bitterlich.

Schmelzen bewirkt bei den meisten Polypeptiden teilweisen oder vollständigen Uebergang in die zugehörigen Diketopiperazine

$$\underset{\text{Glycylglycin}}{NH_2CH_2CO \,.\, NH \,.\, CH_2COOH} \rightarrow \underset{\text{Glycylglycinanhydrid.}}{NH\!\!<\!\!\begin{matrix}CO \,.\, CH_2\\ CH_2 \,.\, CO\end{matrix}\!\!>\!\!NH}$$

Die einfacheren Polypeptide geben mit Phosphorwolframsäure nur in konzentrierter Lösung Niederschläge, mit der Länge der Kette nimmt die Fällbarkeit zu.

Beim Kochen der wäßrigen Lösung mit gefälltem Kupferoxyd tritt blaue oder blauviolette Färbung auf (Ausnahme Leucylprolin).

Stellt man die Biuretprobe (vgl. auch S. 634) so an, daß man zu der stark alkalischen Lösung des Polypeptids das Kupfersalz in relativ kleiner Menge zugibt, so tritt die charakteristische Violettfärbung bei den meisten Tripeptiden und den höheren Polypeptiden auf.

Die Derivate der Polypeptide sind denen der Aminosäuren analog.

Auch die Polypeptide geben Farbenreaktionen mit p-Kresol und Tyrosinase (R. Chodat) (vgl. S. 611).

Betaine[2]).

Die Betaine sind gewissermaßen die quaternären Ammoniumbasen (vgl. S. 525) der Aminosäuren. Sie können auch als innere

---

[1]) Ueber Polypeptide vgl. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (Berlin 1906); Derselbe, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **39** (1906) 530.

[2]) Isolierung von Betainen s. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chem. **60**

Anhydride von am Stickstoff völlig alkylierten Aminosäuren aufgefaßt werden.

Betain (Trimethylglykokoll)

$$C_5H_{13}NO_3 \text{ oder } C_5H_{11}NO_2 + H_2O = N\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ . CH_2COOH \\ OH \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} CH_2 . CO \\ N(CH_3)_3 \\ O \end{matrix} + H_2O.$$

Im Pflanzenreich sehr verbreitet und auch im Tierreich nicht fehlend. Zerfließliche Kristalle. Löslich in Wasser und Weingeist. Ungiftig. Liefert durch längeres Erhitzen mit Natronlauge neben Glykolsäure Trimethylamin.

Betainhydrochlorid (Acidol) $C_5H_{11}NO_2 . HCl$. Monokline Tafeln. Zersetzungspunkt 227—228°. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in kaltem absolutem Alkohol.

Mit Jodjodkalium tritt Niederschlag ein; die Fällung ist fast quantitativ, wenn man die Lösung mit Kochsalz sättigt. Fällbar außerdem durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure (bei Gegenwart von Schwefelsäure fast quantitativ). Aus weingeistiger Lösung fällt gesättigte weingeistige Merkurichloridlösung. Auch Kaliumwismutjodid ist bei Gegenwart von Schwefelsäure ein gutes Fällungsmittel.

Pikrat $C_{11}H_{14}N_4O_9 = C_5H_{11}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 180—181°. Leicht löslich in Wasser, kaum in Weingeist.

Pikrolonat $C_{15}H_{18}N_5O_7 = C_5H_{11}NO_2 . C_{10}H_7N_4O_5$. Feine blaßgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt ca. 200°. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Chloroplatinat $(C_5H_{12}NO_5)_2PtCl_6 + xH_2O$. Federförmig. Nur aus konzentrierter Lösung.

Chloroaurat $C_5H_{12}NO_2 . AuCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (wenn aus Wasser um kristallisiert). Dünne Nadeln oder Blättchen. Smp. 209°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Mikrochemie: Auf Zusatz von Platinchlorid und Jodnatrium

(1909) 155; 67 (1910) 52; Schulze und Winterstein in Abderhaldens Handb. d. biochemischen Arbeitsmethoden 2, 522; Schulze und Trier, Zeitschr. f. physiol. Chem. 76 (1911—12) 258.

Viele Betaine lassen sich abscheiden, indem man konzentrierte Lösungen von Ferro- oder Ferricyankalium zur wäßrigen Lösung ihrer Hydrochloride hinzusetzt. Durch Kochen mit Wasser werden diese Verbindungen unter Entwicklung von Blausäure zersetzt, ferner durch Alkalien (G. Roeder, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 46 [1913] 3724).

scheidet sich (rasch nach gelindem Erwärmen) das Jodoplatinat in Form schwarzer Rechtecke und rechtwinkliger Kreuze aus (Behrens).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Zum Nachweis ist das Chloroaurat geeignet. Ist vorher eine Isolierung nötig, so kann sie durch Phosphorwolframsäure oder in weingeistiger Lösung durch Merkurichlorid erfolgen. Bei beiden Fällungen können auch noch andere Stoffe mitfallen.

Trennung von Betain und Cholin.

1. Nach Schulze und Frankfurt[1]) behandelt man die Hydrochloride mit absolutem Alkohol. Das Hydrochlorid des Cholins löst sich, das des Betains bleibt ungelöst.

2. Nach V. Staněk[2]): 25—40 ccm Lösung der Hydrochloride werden mit 5 % Kalium- und Natriumbicarbonat und dann mit Kaliumtrijodid (gesättigte Lösung von Jod in 10 %iger Jodkaliumlösung) versetzt. Das Perjodid des Cholins fällt aus. Das auf ungefähr 25 ccm konzentrierte Filtrat wird mit ungefähr 10 % Schwefelsäure versetzt, mit Kochsalz gesättigt und dann mit Kaliumtrijodid die Betainverbindung ausgefällt. Das nach 1 Stunde abfiltrierte Perjodid wird erst mit gesättigter Chlornatriumlösung, dann mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit molekularem Kupfer und Kupfercarbonat zersetzt; vom Niederschlag wird abfiltriert und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat zur Trockene verdampft.

Trennung des Betains von Glykokoll, Glutaminsäure u. dgl.

Man schüttelt das Gemisch mit starkem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit. Das Betain geht allein in Lösung (F. Ehrlich)[3]). Vgl. auch S. 636.

Trigonellin (Methylbetain der Nikotinsäure)

```
                    CH
            CH—C /    \ CH
$C_7H_7NO_2$ =  |   HC \    / CH  .
            O————N . CH3
```

Nicht selten im Pflanzenreich, besonders in den Samen von *Trigonella foenum graecum* und *Coffea arabica* und einzelnen Keimpflanzen.

---

[1]) Schulze u. Frankfurt, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **26** (1895) 2152.

[2]) V. Staněk, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** (1906) 83; **48** (1906) 334.

[3]) F. Ehrlich, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 2409.

Farblose Nadeln + H_2O. Smp. (wasserfrei) 218°. Leicht in Wasser löslich, schwerer in Weingeist, nicht in Aether und Chloroform.

Zur Identifizierung dient das Chloroaurat $C_7H_8O_2N \cdot AuCl_4$. Smp. 198°. Entsteht aus der Lösung des Chlorids mit überschüssigem Goldchlorid bei Wasserbadtemperatur. Geht, aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkristallisiert, in das basische Salz $(C_7H_7O_2NHCl)_4 \cdot AuCl_3$, Smp. 185—186°, über.

Stachydrin (Methylbetain der Hygrinsäure)

$$C_7H_{13}NO_2 = \begin{array}{c} H_2C\text{---}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ H_2C \quad CH\text{—}CO \\ \searrow \swarrow \quad\quad | \\ N\text{————}O \\ \swarrow \searrow \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}.$$

Zerfließliche Kristalle + H_2O. Leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, schwer in heißem Chloroform. Lösung neutral. Geschmack unangenehm süßlich. Die beim Erhitzen sich bildenden Dämpfe röten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Beim Erhitzen mit konzentrierter Lauge entweicht Dimethylamin.

Fällbar durch Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Salzsäure, auch durch viele Alkaloidreagentien.

Pikrat $C_{13}H_{16}N_4O_9 = C_7H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Smp. 195 bis 196°.

Chloroaurat $C_7H_{14}NO_2 \cdot AuCl_4$. Blättchen. Smp. ca. 225° (bei raschem Erhitzen). In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

Betonicin (Betain des Oxyprolins) $C_7H_{13}NO_3$. In *Stachys silvatica* und *Betonica officinalis*.

Vierseitige abgestumpfte Pyramiden. Zersetzung bei 243—244°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion $[\alpha]_D^{25} = -36{,}60°$ (ca. 5%ige wäßrige Lösung). Geschmack süß.

Das Hydrochlorid bildet Prismen, die beim Erhitzen im Glasröhrchen Dämpfe mit positiver Pyrrolreaktion geben. Das Chloroaurat ist leichter löslich als das des Stachydrins.

Turicin $C_7H_{13}NO_3 + H_2O$. Stereoisomer mit Betonicin, mit dem es gleichzeitig vorkommt. Durchsichtige glänzende Prismen (aus siedendem Weingeist). Smp. 249° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion $[\alpha]_D = +24{,}65°$ (ca. 7,6%ige wäßrige Lösung). Geschmack süß. Fällbar mit Phosphorwolframsäure aus wäßriger Lösung. Pyrrolreaktion positiv.

Turicin ist in Weingeist schwerer löslich als das Betonicin, für die Chlorhydrate gilt das Umgekehrte.

Histidinbetain $C_9H_{15}N_3O_2$. In Pilzen. Die freie Base hat bei Gegenwart von Salzsäure die spez. Drehung: 41,1°. Gibt Fällungen mit vielen Alkaloid-

fällungsmitteln, kristallinische unter anderem mit weingeistiger Sublimatlösung. Mit konzentrierter wäßriger Platinchloridlösung treten nach einiger Zeit kurze kräftige, glashelle, gelbrote Nadeln auf. Gesättigte weingeistige Kadmiumchloridlösung gibt weiße flockige Fällung, die nach einiger Zeit kristallinisch wird.

Chloroaurat $C_9H_{17}N_3O_2 . 2 AuCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Smp. 180—182° (Zersetzung).

Monopikrat. Durch Neutralisation der Base mit Pikrinsäure oder durch Zugabe von Pikrinsäure zur neutralen Lösung der Salze. Feine weiche Nädelchen + 1 H_2O. Das Wasser entweicht bei 105°. Smp. 201°.

Dipikrat (+ 2 H_2O). Längliche Platten. Smp. 205—206°.

Reaktionen: 1. Mit Diazobenzolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung. Rotfärbung. 2. Mit Millons Reagens starker weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen ohne Eintritt einer Färbung löst.

Zwanzigster Abschnitt.

Organische Schwefelverbindungen
(mit Ausnahme der Eiweißstoffe).

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff CS_2. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp. 46,25°. Erstarrungspunkt −111,6°. Smp. −112,1°. Spez. Gew. 1,2972 $\left(\frac{0^0}{4^0}\right)$; 1,2634 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. Verbrennbar zu CO_2 und SO_2.

Löslich in 520 Teilen Wasser von 15°; mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol. Löst viele andere Körper.

Riecht eigentümlich unangenehm, wie es scheint infolge einer Verunreinigung. Verbindet sich mit Aetzkali und Weingeist (auch mit Kaliumalkoholat) rasch zu Kaliumxanthogenat:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS<^{O \cdot C_2H_5}_{SK} + H_2O$$

Kaliumxanthogenat.

Versetzt man CS_2 mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumalkoholat oder Aetzkali in Weingeist, so scheiden sich auf Zusatz von Aether allmählich Kristalle des Xanthogenats aus.

Schwefelkohlenstoff reagiert mit wäßrigem und rascher mit weingeistigem Ammoniak unter Bildung von Rhodan- und Schwefelammonium [1]).

Verbindet sich mit Phenylhydrazin allmählich zu phenylsulfokarbazinsaurem Phenylhydrazin

$$C_{13}H_{16}N_4S_2 = C_6H_5 . N_2H_2 . CS_2 . C_6H_5(N_2H_4).$$

Smp. 97°.

Reaktionen:

1. Erwärmen mit weingeistiger oder ammoniakalischer Bleiacetatlösung bewirkt Bildung von schwarzem Schwefelblei.

2. Man läßt mit weingeistigem Ammoniak 24 Stunden stehen oder (rascher) dampft zusammen auf dem Wasserbad ab. Der mit

---

[1]) Als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich dithiocarbaminsaures Ammonium

$$CS_2 + 2NH_3 = NH_2 . CS_2NH_4 = NH_4CNS + H_2S.$$

Salzsäure angesäuerte Rückstand gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung (Rhodanreaktion).

Ueberführung in Rhodankalium siehe auch H. Melzer, Zeitschr. f. anal. Chemie **37** (1898) S. 347.

3. Man erwärmt mit alkoholischer Kalilauge, säuert mit Essigsäure an und verdünnt mit gleichviel Wasser. Auf Zusatz von Kupfersulfat entsteht dann entweder sofort ein gelber Niederschlag von Kupferxanthogenat oder vor diesem zunächst ein braunschwarzer[1]).

4. Führt man zunächst durch Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge in Xanthogenat über, kocht dann nach Zusatz von 10 Tropfen Aethyljodid $^1/_4$—$^1/_2$ Minute, kocht nach dem Erkalten nochmals nach vorherigem Zusatz von 2 ccm wäßrigem Ammoniak, so bildet sich Aethylmerkaptan, dessen Geruch nach dem Erkalten und eventuell Uebersättigen mit Salzsäure deutlich wahrzunehmen ist (H. Melzer)[2]). Die Reaktion beruht darauf, daß der aus Xanthogenat und Jodäthyl entstehende Dialkylester der Dithiocarbonsäure sich mit Ammoniak leicht in Merkaptan und Thiocarbaminsäureester spaltet.

$$\underset{\text{Kalium-xanthogenat}}{CS{<}^{SK}_{OC_2H_5}} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5J} = \underset{\text{Dithiocarbonsäure-äthylester.}}{CS{<}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}} + KJ$$

$$CS{<}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5} + NH_3 = \underset{\text{Thiocarbamin-säureäthylester}}{CS{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}} + \underset{\text{Merkaptan.}}{C_2H_5SH}$$

5. Eine ätherische Lösung von CS_2 gibt mit einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin Rotfärbung oder roten kristallinischen Niederschlag von $P(C_2H_5)_3 . CS_2 = (C_2H_5)_3P{-}C{:}S$ (P und C über S ringförmig verbunden). Empfindlichkeit 0,26 g einer 0,209%igen ätherischen Lösung = 0,5434 mg (A. W. Hofmann)[3]).

---

[1]) Nach M. Ragg (Chem. Ztg. **34** [1910] 82) verläuft die Reaktion zwischen dem Xanthogenat und dem Kupfersalz wie folgt:

$$\underset{\text{Xanthogenat}}{4\,CS{<}^{OC_2H_5}_{SM}} + 2\,CuSO_4 = \underset{\text{Cuproxanthogenat}}{Cu_2\Big[CS{<}^{OC_2H_5}_{S}\Big]_2} + \underset{\text{Dixanthogen.}}{\begin{matrix} CS{<}^{OC_2H_5}_{S} \\ | \\ CS{<}^{S}_{O\,.\,C_2H_5} \end{matrix}} + 2\,M_2SO_4$$

Der sich zu Anfang der Reaktion bildende dunkle Niederschlag ist kein Cuprixanthogenat, sondern ein Gemenge von Thiocarbonaten des Kupfers Schwefelkupfer, Kupfermerkaptid und anderem.

[2]) H. Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 346.

[3]) A. W. Hofmann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1880) 1735; A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **40** (1907) 1508.

6. Eine weingeistige oder benzolische Lösung des Thallo-Acetylacetonats[1]) gibt mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff einen voluminösen orangefarbenen Niederschlag. Sind nur Spuren von CS_2 vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und wird trübe. Aehnliche, doch anders gefärbte Niederschläge treten auch mit anderen S-haltigen Körpern ein (E. Kurowski)[2]).

7. Zu einer anilin- und alkoholhaltigen Arsenitlösung (Zwischenbildung von Arsenxanthogenat [?]) gibt man die zu prüfende Lösung (oder man läßt die schwefelkohlenstoffhaltige Luft hindurchstreichen). Nach einigen Minuten neutralisiert man mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnt stark mit Wasser. Es entsteht Diphenylsulfoharnstoff. Glänzende Kristalle. Smp. 151°.

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_5NH_2} = H_2S + \underset{\text{Diphenylsulfoharnstoff.}}{(C_6H_5NH)_2SC}$$

Durch Umkristallisieren trennt man von As_2S_3 (Tarugi und Sorbini)[3]).

Nachweis von Schwefelkohlenstoff neben Schwefelwasserstoff.

Man fällt mit wäßriger Bleiacetatlösung und erwärmt das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge. Es tritt dann (eventuell schon in der Kälte) abermals Bildung von Schwefelblei ein.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Benzol.

Es tritt Niederschlag (siehe S. 645) ein, wenn man 10 ccm des Schwefelkohlenstoff enthaltenden Benzols mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln 1—1½ Stunden stehen läßt. Empfindlichkeit 0,02% (C. Liebermann und A. Seyewetz)[4]).

Nachweis in Senföl siehe S. 664.

Merkaptane (Thioalkohole).

In Wasser schwer lösliche unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, bei denen der saure Charakter beträchtlich stärker ausgebildet ist, als bei den ihnen chemisch nahestehenden Alkoholen. Sie bilden leicht Metallverbindungen, auch mit Schwermetallen.

---

[1]) Das Reagens erhält man durch Kochen von Thallocarbonat mit einer weingeistigen Lösung von Acetylaceton.

[2]) E. Kurowski, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 43 (1910) 1078.

[3]) Tarugi u. Sorbini, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 52 (1913) 321.

[4]) C. Liebermann u. A. Seyewetz, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 24 (1891) 788.

Methylmerkaptan $CH_4S = CH_3SH$. Fäulnisprodukt, auch im menschlichen Darm. Flüssigkeit, die bei $+ 20^0$ (nach älteren Angaben $+ 6^0$) siedet. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Alkalien. Mit Merkuricyanid entsteht ein weißer $[(CH_3S)_2Hg]$, mit Bleiacetat ein gelber Niederschlag $[(CH_3S)_2Pb]$. Auch Edelmetalle geben Niederschläge noch in großer Verdünnung. Mit Goldchlorid entsteht infolge gleichzeitiger Oxydation des Merkaptans die Goldoxydulverbindung:

$$AuCl_3 + 3CH_3.SH = CH_3S.Au + CH_3S.S.CH_3 + 3HCl.$$

Farbenreaktionen: 1. Eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium wird durch Methylmerkaptan (und andere Merkaptane) violett gefärbt. (Etwa vorhandenes Sulfid kann nach Denigès durch alkalische Bleilösung entfernt werden.) Die Färbung vergilbt mit Säuren und tritt dann mit Lauge wieder auf.

2. Mit Isatin-Schwefelsäure Grünfärbung (Denigès)[1]. Man leitet das getrocknete Gas direkt in das Reagens oder über Tontäfelchen, die damit getränkt sind.

3. Die wäßrige oder weingeistige Lösung wird mit etwas Ammoniak und einigen Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung versetzt: dunkelrotbraune Färbung (P. Claësson)[2].

Aethylmerkaptan $C_2H_6S = C_2H_5SH$. Flüssigkeit. Sdp. $36{,}2^0$. Spez. Gew. 0,83907 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Thioäther (Alkylsulfide).

Widerlich riechende, farblose, spezifisch leichte Flüssigkeiten. Unlöslich in Wasser. Sie besitzen keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff. Sie addieren Br_2, O und Metallsalze.

Methylsulfid $C_2H_6S = (CH_3)_2S$. Im amerikanischen Pfefferminzöl. Sdp. $37{,}5^0$. Spez. Gew. 0,845 (21^0).

Aethylsulfid $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$. Sdp. $91-92^0$. Spez. Gew. 0,837 (20^0).

Vinylsulfid $C_4H_6S = (C_2H_3)_2S$. In *Allium ursinum*. Sdp. 101^0.

Allylsulfid $C_6H_{10}S = (C_3H_5)_2S$. Vielleicht in ätherischen Oelen. Sdp. 140^0.

---

[1] Denigès, Compt. rend. **108**, 350; Journ. Pharm. Chim. [5] **19** (1889) 276.

[2] P. Claësson, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **14** (1881) 411. Dieselbe Reaktion ist allgemein charakteristisch für organische Sulfhydrate.

Sulfoxyde.

Flüssigkeiten oder feste Substanzen der allgemeinen Formel $(X)_2 . SO$, die durch naszierenden Wasserstoff in Sulfide, durch Oxydationsmittel in Sulfone übergeführt werden. Ueber Unterscheidung von diesen siehe unten.

Sulfone.

Farblose, kristallisierende, geruchlose Körper, von denen besonders die Disulfone durch große Beständigkeit gegenüber Reagentien ausgezeichnet sind.

Unterschied zwischen Sulfonen und Sulfoxyden (K. Fries und W. Vogt)[1].

Mit Bromwasserstoff-Eisessig geben Sulfoxyde Färbung (von Sulfiddibromid oder freiem Brom herrührend), Sulfone bleiben farblos.

Sulfonal (Diäthylsulfondimethylmethan)

$$C_7H_{16}S_2O_4 = (CH_3)_2C.(SO_2.C_2H_5)_2.$$

Schlafmittel. Prismatische, aus verdunstendem Aether zurückbleibende, farnwedelähnliche Kristalle. Smp. 126° (im Luftbad 127—128°). Löslich in 500 Teilen kaltem und 15 Teilen siedendem Wasser, 65 Teilen Weingeist von 15°, sehr leicht in siedendem und 133 Teilen Aether von 15°.

Sulfonal ist äußerst beständig gegen Reaktionsmittel und wird durch kurzes Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen, auch nicht durch Kaliumpermanganat.

Spezielle Reaktionen gibt es für das Sulfonal nicht: die zwei anzugebenden treten auch mit Trional und Tetronal ein.

1. Erhitzt man Sulfonal mit Kaliumbichromat und sirupförmiger Phosphorsäure, so findet heftige Reaktion unter Grünfärbung (Bildung von Chromiphosphat) statt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit gibt mit Bariumchlorid und Salzsäure einen weißen Niederschlag (Bariumsulfat). Die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit gibt mit Jodjodkalium nach leichtem Erwärmen Geruch nach Jodoform.

2. Erhitzt man Sulfonal mit metallischem Natrium, so tritt der unangenehme Geruch nach Merkaptan auf. Der in Wasser gelöste Rückstand gibt die Reaktionen der Sulfide.

---

[1]) Fries u. Vogt, Ann. Chem. **381** (1911) 313, Anm. 4.

Trional (Diäthylsulfonäthylmethylmethan)

$$C_8H_{18}S_2O_4 = (CH_3)(C_2H_5) . C . (SO_2C_2H_5)_2.$$

Schlafmittel.

Tafelförmige Kristalle (aus Aether quadratische Tafeln). Smp. 76—77°. Löslich in 320 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Weingeist und in 15,5 Teilen Aether von 15°. Reaktionen wie Sulfonal.

Tetronal (Diäthylsulfondiäthylmethan)

$$C_9H_{20}S_2O_4 = (C_2H_5)_2 . C . (SO_2 . C_2H_5)_2.$$

Schlafmittel.

Kristallblätter (aus Aether in strahligen, fast runden, am Rande ausgebuchteten Gebilden). Smp. 89°. Löslich in 450 Teilen kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Weingeist und in 28 Teilen Aether von 15°. Reaktionen wie Sulfonal.

Sulfosäuren.

Meist schwer kristallisierende, oft sirupförmige oder zerfließliche, in Wasser leicht lösliche Körper. Ihre Bariumsalze sind in Wasser löslich (Unterschied und Trennung von Sulfaten). Durch Kochen mit Alkalilaugen werden sie nicht verseift, dagegen zerfallen sie mit schmelzendem Kali nach der Gleichung:

$$X . SO_3K + KOH = X . OH + K_2SO_3$$

Sulfosaures Salz — Alkohol od. Phenol — Kaliumsulfit.

Auch durch Erhitzen mit Salzsäure (besonders in geschlossener Röhre) findet Aufspaltung statt; aus Benzolsulfosäure entsteht dann Benzol, aus Phenolsulfosäure Phenol usw. (vgl. auch S. 32).

Aliphatische Sulfosäuren.

Taurin (1,2-Aminoäthansulfosäure)

$$C_2H_7NSO_3 = NH_2 . CH_2 . CH_2 . SO_3H.$$

Spaltungsprodukt der Taurocholsäure; außerdem in einigen tierischen Organen.

Farblose, 4—6seitige Prismen. Löslich mit neutraler Reaktion in 15—16 Teilen kaltem, leichter in siedendem Wasser; schwer löslich in 90%igem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Taurin wird durch Metallsalze nicht gefällt. Kocht man die Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so entsteht eine weiße unlösliche Quecksilberverbindung.

Aromatische Sulfosäuren.

Sulfosäuren von Phenolen.

Die Sulfosäuren von Phenolen geben mit Eisenchlorid eventuell nach vorheriger Neutralisation Färbungen. Auch sonst treten in der Regel die Reaktionen der Phenolgruppe ein.

Phenolsulfosäuren $C_6H_6O_4S = C_6H_4<^{OH}_{SO_3H}$.

o- und p-Phenolsulfosäure kristallisieren in farblosen zerfließlichen Nadeln. Beide Säuren sind in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich. Mit Eisenchlorid tritt Violettfärbung ein; die der o-Säure ist etwa 8mal intensiver, außerdem etwas blaustichiger, als die der p-Säure (Obermiller)[1].

Von den Salzen sind die basischen des Bleis und Bariums schwerer löslich, als die normalen.

Die Trennung der o- und p-Phenolsulfosäure kann entweder über die normalen (SO_3H) Bariumsalze erfolgen, da das o-Salz schwerer löslich ist als das p-Salz, oder über die Magnesiumsalze, von denen das p-Salz sich gut abscheidet[2]).

p-Phenolsulfosaures Zink (Zincum sulfocarbolicum)

$$(C_6H_5O_4S)_2Zn + 8\,H_2O.$$

Antiseptikum.

Rhombische Prismen oder Tafeln, die bei 100° 6 Mol. Wasser verlieren und bei 125° wasserfrei werden. Löslich mit saurer Reaktion in 2 Teilen Wasser und 2 Teilen Weingeist. Mit Eisenchlorid violett.

Guajakolsulfosäuren $C_7H_8O_5S = C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OH \\ SO_3H \end{cases}$.

Thiokol (o-Guajakolsulfosaures Kalium) $C_7H_7O_5SK$.

Weißes Kristallpulver. Geschmack anfangs bitterlich, später süßlich. Löslich in ungefähr 5 Teilen kaltem Wasser und 330 Teilen 90%igem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Aceton.

Die verdünnte wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid tiefblau, die konzentrierte mit wenig Eisenchlorid blutrot, mit mehr blau; die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid grün.

---

[1]) Obermiller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 40 (1907) 3623.

[2]) Näheres siehe J. Obermiller, l. c.

Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch Spuren von Alkali rötlichgelb.

Naphtholsulfosäuren $C_{10}H_8O_4S = C_{10}H_6<^{OH}_{SO_3H}$.

Asaprol (Abrastol, β-naphthol-α-sulfosaures Calcium)

$$C_{20}H_{14}O_8S_2Ca + 3H_2O = \left(C_{10}H_6<^{OH}_{SO_3}\right)_2Ca + 3H_2O.$$

Weißes kristallinisches Pulver. Löslich in Wasser, schwerer in Weingeist.

Reaktionen (1—6 nach D. Vitali)[1]:

1. Mit Eisenchlorid Blaufärbung.
2. Mit Merkurinitrat Rotfärbung (Empfindlichkeit 0,1 mg).
3. Verdampft man 1 ccm Asaprollösung (1:10000) mit Merkuronitrat zur Trockene, so entsteht eine schöne rotviolette Färbung.
4. Versetzt man den Verdampfungsrückstand von 1 ccm Asaprollösung (1:10000) mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd, so fluoresziert die Flüssigkeit grün.
5. Die Lösung fluoresziert mit Kali- oder Natronlauge blau.
6. Versetzt man den Verdampfungsrückstand der Asaprollösung mit einem Tropfen Salpeterlösung und dann mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine rote, später in Violett übergehende Färbung.
7. Verdünnt man die Lösung so weit, daß sie mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gibt, so tritt auf Zusatz einer verdünnten Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin eine schöne rotviolette Färbung auf (E. Covelli)[2].

Nachweis in Wein.

a) Nach D. Vitali[3]. 25 ccm Wein, die man mit Kalilauge alkalisch gemacht hat, werden bis zur Extraktkonsistenz eingedampft[4]. Der Rückstand wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die filtrierten weingeistigen Flüssigkeiten werden eingedampft; die wäßrige Lösung des Rückstands wird mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat der Bleifällung mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann eingedampft. Mit dem Rückstand können obige Reaktionen vorgenommen werden.

---

[1]) D. Vitali, nach Jahresber. d. Pharm. **43** (1908) 475.

[2]) Covelli, nach Pharm. Zentralhalle **50** (1909) 796.

[3]) Vitali, l. c.

[4]) Wird dabei die grünblaue Farbe rot, so muß noch mehr Alkali hinzugefügt werden.

b) Nach L. Briand[1]). 50 ccm Wein werden mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 25 g Bleiperoxyd 5 Minuten lang geschüttelt; das klare Filtrat wird mit Chloroform geschüttelt. Letzteres, das sich gelb färbt, läßt man verdunsten. Der Rückstand gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Grünfärbung.

Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure)

$$C_{10}H_8S_2O_8 = C_{10}H_4 < \begin{matrix}(OH)_2\\(SO_3H)_2\end{matrix}.$$

Gibt mit Metalloxyden Lacke von sehr verschiedener Färbung. Mit Titansäure tritt in salz- oder schwefelsaurer Lösung intensive Rotfärbung ein.

Sulfosäuren von Basen.

Die Sulfosäuren des Anilins und seiner Homologen haben keine basischen Eigenschaften mehr. Andere Eigenschaften der NH_2-Gruppe, so die Diazotierbarkeit, sind erhalten.

Sulfanilsäure (p-Anilinsulfosäure)

$$C_6H_7NO_3S + 2H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix}NH_2 & (1)\\SO_3H & (4)\end{matrix} + 2H_2O.$$

Monokline Kristalle oder rhombische Tafeln. Löslich in 166 Teilen Wasser von 10^0.

Gibt mit Bromwasser einen Niederschlag. Die meisten Reaktionen des Anilins verlaufen negativ, so die mit Kaliumbichromat (siehe S. 541; 6), die Indophenolreaktion (siehe S. 541; 3) und andere.

Versetzt man eine Lösung von Nitrit mit Schwefelsäure und Sulfanilsäure und nach einiger Zeit mit α-Naphthylaminsulfat, so tritt Rotfärbung ein (Bildung von Sulfanilsäure-azo-α-Naphthylamin).

1, 2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure

$$C_{14}H_{10}O_5N_2S = C_6H_4 < \begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix} C_6H(NH_2)(NH_2)(SO_3H).$$

Blauschwarzes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich, mit blauer in 80%igem Oleum. Die alkalische Lösung gibt mit Kupfersalzen intensive Blaufärbung (R. Uhlenhuth)[2]).

Chloride von Sulfosäuren.

Allgemeines Verhalten siehe Säurehaloide S. 393.

Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$. Gewöhnlich flüssig. Smp.

[1]) Briand, Compt. rend. **118** (1894) 925.

[2]) Uhlenhuth, Chem.-Ztg. **34** (1910) 887.

14,5°. Sdp. 251,5°. Spez. Gew. 1,3842 $\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$. Kaum löslich in Wasser, mit dem es nur langsam reagiert.

Toluolsulfochloride $C_7H_7O_2ClS = C_6H_4 <^{CH_3}_{SO_2Cl}$.

o-Toluolsulfochlorid. Flüssigkeit. Sdp. 126° (bei 10 mm). Spez. Gew. 1,3443° (17°).

p-Toluolsulfochlorid. Rhombische Tafeln (aus Aether) oder trikline Kristalle. Smp. 69°. Sdp. 145—146° (15 mm). Wird durch Wasser wenig angegriffen.

S-haltige Aminosäuren.

Cystein (α-Amino-β-Thiomilchsäure)

$$C_3H_7NSO_2 = CH_2(SH).CH(NH_2)COOH.$$

Kristallinisch. Leicht löslich in Wasser, Essigsäure, Mineralsäuren, Ammoniak. Geht durch Oxydationsmittel leicht in Cystin (siehe unten) über, in wäßriger und alkalischer Lösung bereits spontan unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs.

Dreht in salzsaurer Lösung meist nach links.

Fällbar durch Quecksilberchlorid.

Reaktionen: 1. Mit Eisenchlorid rasch vorübergehende indigblaue Färbung.

2. Mit Nitroprussidnatrium und Alkali stark purpurrote, nicht beständige Färbung (Mörner)[1].

3. Kupfersulfat gibt vorübergehende Violettfärbung, dann grauen Niederschlag (F. Sutter)[2]. Die angesäuerte Lösung der Cystein-Kupferverbindung (Ueberschuß an Kupfersulfat möglichst vermeiden) gibt mit Natriumnitroprussid flockigen rotbraunen Niederschlag, mit Natronlauge düster violette Färbung (V. Arnold)[3].

4. Kochen mit alkalischer Bleilösung führt zur Abscheidung von Schwefelblei.

l-Cystin (Disulfid der α-Amino-β-Thiomilchsäure)

$$C_6H_{12}N_2S_2O_4 = \begin{array}{ll} CH_2-S- & S-CH_2 \\ | & | \\ CH.NH_2 & CH.NH_2. \\ | & | \\ COOH & COOH \end{array}$$

Meist farblose sechsseitige Tafeln. Smp. 258—261° (unter Zer-

[1]) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 28 (1899) 611.

[2]) Sutter, Zeitschr. f. physiol. Chem. 20 (1895) 568.

[3]) Arnold, Zeitschr. f. physiol. Chem. 70 (1910) 314.

setzung). Kaum löslich in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure, löslich in Mineralsäuren, Oxalsäure, Ammoniak, Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien, unlöslich in Ammoncarbonat.

Linksdrehend $[\alpha]_D$ = ca. — 220° (in salzsaurer Lösung).

Verbrennt auf Platinblech mit blaugrüner Flamme und eigentümlichem Geruch. Gibt Fällungen mit Phosphorwolframsäure und Merkurisulfat, aus schwefelsaurer Lösung auch mit Merkuriacetat. Schwer löslich ist auch die Kupferverbindung.

Wird durch Zinn und Salzsäure zu Cystein (siehe oben) reduziert.

Kupferverbindung $C_6H_{10}N_2S_2O_4Cu$. Aus der salzsauren Lösung des Cystins durch Kupferacetat oder aus einem rasch mit Essigsäure versetzten Gemisch von ammoniakalischer Cystin- und ammoniakalischer Kupferlösung. Blaue Nadelbüschel oder sechsseitige Täfelchen.

Dibenzoylverbindung[1])

$$C_{20}H_{20}N_2O_6S_2 = C_6H_{10}N_2S_2O_4(C_6H_5CO)_2.$$

Nadeln in blumenkohlartigen Aggregaten (aus Weingeist). Smp. 180 bis 181°.

Phenylisocyanatverbindung

$$C_{20}H_{22}N_4O_6S_2 = C_6H_{10}N_2S_2O_4(CO.NH.C_6H_5)_2.$$

Smp. 160° (aus Aceton umkristallisiert).

Hydantoin $C_{20}H_{18}N_4S_2O_4$. Smp. 117° (aus Weingeist umkristallisiert).

Reaktion: Kochen mit alkalischer Bleilösung liefert Schwefelblei.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Durch seine Unlöslichkeit in Wasser auch bei Gegenwart von Essigsäure kann das Cystin gewöhnlich leicht ausgeschieden werden. Auch die Fällung mit Merkuriacetat, aus der das Cystin durch Schwefelwasserstoff regeneriert werken kann, mag herangezogen werden.

Trennung von Cystin und Tyrosin (E. Friedmann)[2]).

Man extrahiert aus dem Gemisch mit heißem 10%igem Ammoniak alles Cystin mit wenig Tyrosin. Letzteres fällt aus, wenn man das Filtrat nahezu (Reaktion noch alkalisch) mit Essigsäure neutralisiert. Nach weiterem Zusatz von Essigsäure fällt dann das Cystin aus.

---

[1]) Ueber die Darstellung der Cystin-Verbindungen vgl. das bei Aminosäuren (siehe S. 608) Beschriebene.

[2]) Friedmann, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3 (1903) 1.

Sulfimid.

Saccharin (o-Benzoesäuresulfimid, o-Sulfaminbenzoesäureanhydrid, Zuckerin, Saccharol) $C_7H_5O_3NS = C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>NH$.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver, aus Aceton monokline Kristalle. Smp. 220° unter teilweiser Zersetzung. Erhitzt man es auf Platinblech, so entwickeln sich nach Benzaldehyd riechende Dämpfe. Im schwachen Vakuum (720 mm) im H-Strom bei höchstens 350° unzersetzt sublimierbar. Geschmack intensiv süß, 500mal so süß als Rohrzucker.

Löslich mit schwach saurer Reaktion in 300 Teilen kaltem und 30 Teilen siedendem Wasser, in ca. 30 Teilen 90%igem Weingeist und 54 Teilen Aether, in 20 Teilen Essigäther, leicht in Aceton, wenig in Benzin, Toluol, Amylalkohol.

Mit Alkalien bildet Saccharin wasserlösliche Salze[1]) vom Typus $C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>NM$, die allmählich in Salze der Sulfaminbenzoesäure $C_6H_4<{SO_2 . NH_2 \atop COOM}$ übergehen. Saccharin löst sich deshalb in Alkalien leichter als in Wasser. Aus diesen Lösungen entsteht durch Säure wieder Saccharin. Erhitzen mit Säuren oder Alkalien bewirkt Abspaltung von Ammoniak und Bildung von o-Sulfobenzoesäure. Aetzkalischmelze führt in Salicylsäure über. Wird von Kaliumpermanganat nicht angegriffen (siehe S. 37).

Fällbar aus wäßriger Lösung durch Merkurinitrat, aus neutralisierter Lösung durch Silbernitrat auch mit Chinin- und Bruzinsalzen, nicht mit Strychnin, Cocain, Morphin.

Silbersalz $C_7H_4NO_3SAg$. Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Auch in heißem Wasser schwer löslich.

Reaktionen: 1. Nachweis des Schwefels. Kann in der üblichen Weise (siehe S. 9) erfolgen a) durch Schmelzen mit reduzierenden Mitteln, besonders auch Natrium oder Magnesium und Nachweis des entstandenen Sulfids (Nitroprussidreaktion, Silbermünze u. dgl.); b) durch Oxydationsmittel und Nachweis der Schwefelsäure. Aboxydation der Sulfogruppe erfolgt unter anderem durch Erhitzen mit Salpetersäure. Zur Oxydationsschmelze kann man ein Gemisch von 6 Teilen Soda und 1 Teil Salpeter nehmen (Reischauer)[2]).

2. Ueberführung in Salicylsäure nach Ley[3]). 5 ccm Saccharin-

[1]) Natriumsalz des Saccharins = Kristallose, Ammoniumsalz = Sukramin.

[2]) Reischauer, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **27** (1888) 396.

[3]) Ley, Chem.-Ztg. **25** (1901) 424.

lösung (1:2500) erhitzt man mit 2 Tropfen Ferrichloridlösung (2 ccm offizinelle Eisenchloridlösung + 98 ccm Wasser) und 2 ccm 0,05(Volum-)%igem Wasserstoffperoxyd ½—¾ Stunden im Dampfbad: Violettfärbung. (Mit Benzoesäure ebenso vgl. S. 316.)

3. Erhitzt man 5 mg Saccharin mit 1 cg Resorzin und 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist und verdünnt mit Wasser, so beobachtet man nach Zusatz von Alkali plötzlich Grünfärbung und erhält eine Flüssigkeit mit im durchfallenden Licht rötlicher, im auffallenden stark grüner Fluoreszenz. (Bei Anwendung von 1 mg Saccharin noch nach Verdünnung mit 5 bis 6 Liter Wasser zu sehen.) Mit Resorzin allein tritt die Reaktion ähnlich auf, aber erst mit größeren Mengen (E. Börnstein)[1].

4. Man schüttelt in einem Scheidetrichter die schwach alkalische Lösung nach Zusatz von p-Diazonitranilin (siehe S. 366 Anm. 3) mit Aether, läßt die wäßrige Schicht ab und unterschichtet den Aether mit Natronlauge. An der Grenzzone tritt ein grüner Ring auf, beim Umschütteln färbt sich der Aether grün. Trennt man die wäßrige Schicht nochmals ab und schüttelt die ätherische mit Ammoniak, so entfärbt sich der Aether und die wäßrige Schicht wird blaugrün (Riegler)[2].

5. Man dampft Saccharin mit Salpetersäure zur Trockene und übergießt nach dem Erkalten mit 50%iger weingeistiger Kalilauge. „Breitet man nun die Flüssigkeit in der Schale aus und erhitzt, ehe dieselbe wieder zusammengelaufen ist, die Schale rasch von unten mit einer hin und her bewegten Flamme, so treten die Farben Blau, Rot und Violett auf" (Lindo)[3].

6. Man führt Saccharin mit verdünnter Kalilauge (Stehenlassen in der Kälte oder kurzes Erwärmen) in o-Sulfaminbenzoesäure über. Nitron gibt dann Niederschlag, entweder Kristallrosetten, welche in der Mitte zusammengeschnürt sind, oder Rosetten, die vollkommen entwickelt oder sternförmig gruppiert sein können (Visser)[4].

Nachweis des Saccharins neben anderen Verbindungen.

Dem Nachweis muß die Isolierung vorausgehen. Man führt in wäßrige Lösung über und schüttelt diese nach dem Ansäuern mit Aether

---

[1]) Börnstein, Zeitschr. f. anal. Chem. **27** (1888) 165, **28** (1889) 352; siehe auch Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **21** (1888) 3396.

[2]) Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. **41** (1902) 121; Pharm. Zentralh. **41** (1900) 563.

[3]) Lindo, Chem. News 58, 51, 155; nach Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 353.

[4]) Visser, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909) 744.

oder einem Gemisch von Aether und Petroläther aus. Die Verdunstungsrückstände[1]) dieser Flüssigkeiten sind vor allem auf ihren Geschmack zu prüfen. Der süße Geschmack des Saccharins ist noch in großer Verdünnung zu erkennen. Dann führe man außer dem Nachweis des Schwefels mindestens noch eine der angegebenen Reaktionen aus.

Nachweis von Saccharin neben Benzoesäure.

Man erhitzt die festen Substanzen bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz, wobei die Benzoesäure sich verflüchtigt, oder man destilliert die Benzoesäure mit Wasserdämpfen ab (G. Testoni)[2]). Im nichtflüchtigen Anteil weist man das Saccharin nach.

Nachweis von Saccharin neben Salicylsäure.

a) Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird mit Brom in mäßigem Ueberschuß versetzt. Das Filtrat (Späth läßt durch Asbest filtrieren, da Saccharin vom Filtrierpapier zurückgehalten werde) wird mit Hilfe eines Luftstroms vom Brom befreit und dann mit Aether extrahiert, in dessen Verdunstungsrückstand das Saccharin nachzuweisen ist (Hairs)[3]).

b) Man oxydiert in schwefelsaurer Lösung mit gesättigter Permanganatlösung bis zur Rotfärbung, entfärbt mit Oxalsäure, schüttelt mit einem Gemisch von Aether und Petroläther aus und untersucht dessen Verdunstungsrückstand (G. Jörgensen)[4]).

c) Eine Lösung von 0,02—0,03 g Substanz in 10 ccm Wasser und 2 Tropfen 10%iger Natronlauge wird in einem Schüttelkölbchen mit p-Diazonitranilinlösung (siehe S. 366 Anm. 3) versetzt, bis die sich einstellende rote Farbe verschwindet. Nach Zusatz von 10 ccm Aether schüttelt man ½ Minute durch, läßt nach einigen Sekunden die wäßrige Schicht vollständig ablaufen und fügt zur Aetherlösung 20—30 Tropfen 10%ige Natronlauge. Man schüttelt ½ Minute durch, läßt die rot gefärbte wäßrige Schicht ab, gibt zu der grün gefärbten ätherischen Schicht 5 ccm konzentrierten Ammoniak und schüttelt wieder ½ Minute. Die untere Lösung wird violett bei Gegenwart von Saccharin und

[1]) Eine etwaige Reinigung der Rückstände, die zu den Reaktionen dienen sollen, kann erfolgen, indem man sie in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat behandelt (siehe oben b). Eine andere Reinigungsmethode beruht auf der Sublimation im Vakuum und H-Strom (Herzfeld, siehe oben).

[2]) Testoni, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **18** (1909) 577.

[3]) Hairs, Pharm. Zentralh. **35** (1894) 139; Zeitschr. f. anal. Chem. **35** (1896). 87.

[4]) G. Jörgensen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **20** (1910) 175.

Salicylsäure (bei Saccharin allein blaugrün, bei Salicylsäure allein rot) (Riegler)[1]).

Nachweis von Saccharin in Nahrungs- und Genußmitteln.

I. In Bier. Man dampft 500 ccm Bier auf dem Dampfbad zur Sirupkonsistenz ein, zieht den Rückstand unter Reiben mit einem Pistill durch 96%igen Weingeist aus, löst ihn in wenig Wasser und verfährt noch 1—2mal ebenso. Von den vereinigten weingeistigen Auszügen wird der Weingeist (nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen) abdestilliert und der Rückstand nach Zusatz von Wasser in einer Schale auf dem Dampfbad bis zur völligen Vertreibung des Weingeistes erhitzt. Die wäßrige Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, wenn nötig, und äthert aus. Den Aether destilliert man auf ein kleines Volumen ab, fügt Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie unter Nachweis von Saccharin neben Salicylsäure b angegeben (G. Jörgensen)[2]).

II. In wäßrigen und weingeistigen Flüssigkeiten (allgemein).

a) 200 ccm Flüssigkeit werden auf dem Wasserbad stark eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm Barytwasser versetzt. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, füllt auf 50 ccm auf, säuert mit Schwefel- oder Phosphorsäure an und schüttelt den Süßstoff mit 200 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Benzin aus. Nachweis im Verdunstungsrückstand (S. Camilla und C. Pertusi)[3]).

b) Die Flüssigkeit wird vom Weingeist befreit, aufgekocht und nach Zusatz von Eisessig (20 Tropfen auf 100 ccm) und überschüssiger Bleiacetatlösung (etwa 1/10) 1/2 Stunde stehen gelassen. Man fügt eine je 20% Natriumsulfat und -phosphat enthaltende Lösung (doppelt soviel als Bleilösung) hinzu, filtriert nach dem Absetzen, konzentriert auf dem Wasserbad auf 70—80 ccm, säuert mit 6—8 ccm 30%iger Schwefelsäure an und schüttelt mit derselben Menge einer Mischung gleicher Teile von Aether und Benzol aus (A. Bianchi und E. di Nola)[4]).

c) „Aus der zu untersuchenden Flüssigkeit oder dem wäßrigen Extrakt des Nahrungsmittels wird der etwa vorhandene Alkohol abgedampft und die Flüssigkeit konzentriert, bis sie einen deutlich

---

[1]) Riegler, l. c. (siehe S. 657 Anm. 2).

[2]) Jörgensen, l. c.

[3]) S. Camilla u. C. Pertusi, nach Pharm. Zentralh. **54** (1913) 411.

[4]) Bianchi u. di Nola, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **21** (1911) 118.

süßen Geschmack hat. Nach dem Abkühlen wird eine wäßrige Tanninlösung zugesetzt (auf 100 ccm der Flüssigkeit etwa 10—15 ccm einer Lösung von 100 g Tannin in 1 Liter Wasser) und nach dem Umschütteln fügt man 5—8 ccm Bleiessig hinzu und filtriert. Dem Filtrate wird darauf Phosphorsäurelösung bis zur deutlich sauren Reaktion zugesetzt, von dem ausgeschiedenen Bleiphosphat wird abfiltriert und mit einem Gemisch von gleichen Volumen Aethyl- und Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung bleibt als Rückstand reines Saccharin" (J. Karas)[1]).

III. In fetten Oelen. Man verseift mit weingeistiger Kalilauge auf dem Wasserbad, löst nach Vertreiben des Weingeists in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Filtrat und Waschwasser (man wäscht die Fettsäuren mit lauwarmem Wasser aus) werden konzentriert und dann mit einer Mischung von Aether und Petroläther ausgeschüttelt (A. Bianchi und E. di Nola)[2]).

Nachweis in Kakaopulver: W. P. H. van den Driessen-Mareeuw, Pharm. Weekbl. **44** (1907) 245. Referat in Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **21** (1911) 123.

Nachweis in fett-, stärke- und eiweißreichen Nahrungsmitteln: M. Tortelli und E. Piazza, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **20** (1910) 489.

Nachweis in Oelemulsionen siehe E. Carlinfanti und P. Marzocchi. Referat in Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **24** (1912) 249.

Nachweis von Saccharin und Dulzin nebeneinander (Camilla und Pertusi)[3]).

50—100 ccm Flüssigkeit oder 5—10 ccm fester, mit gleichviel Wasser angeriebener Substanz mischt man mit 3—5 g gebrannter Magnesia, dampft auf dem Wasserbad zur Trockene und trocknet völlig bei 100°. Die nach dem Erkalten gepulverte Masse wird einigemal mit 50—60 ccm 10%igem wäßrigem Aceton bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen. Aus den Lösungen wird das Aceton durch Abdampfen auf dem Wasserbad entfernt. Aus der wäßrigen Flüssigkeit wird dann durch Aether das Dulzin ausgeschüttelt. Man säuert dann mit 5 ccm 30%iger Schwefelsäure an und schüttelt das Saccharin mit einem Gemisch von Aether und Benzol aus.

[1]) Karas, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1912) 559.
[2]) Bianchi u. di Nola, nach Pharm. Zentralh. **52** (1911) 223.
[3]) Camilla u. Pertusi, l. c.

p-Sulfaminbenzoesäure $C_7H_7NO_4S = C_6H_4<^{COOH\ (1)}_{SO_2 . NH_2\ (4)}$. Im unreinen Saccharin.

Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280° ohne zu schmelzen. Kaum löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Weingeist. Färbt eine Lösung von α-Naphthol in Schwefelsäure violett.

Thiosäuren und Derivate.

Thiacetsäure $C_2H_4OS = CH_3COSH$. Flüssigkeit mit unangenehm stechendem Geruch. Sdp. 93° (95°). Spez. Gew. 1,074 (10°). Löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe (Arsen, Kupfer u. dgl.) eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsaurem Ammoniak und erwärmt bis nahe zum Siedepunkt, so werden die Metalle sofort als Sulfide abgeschieden (R. Schiff und N. Tarugi)[1].

Aethylxanthogensäure[2] (Dithiocarbonsäureäthylester)

$$C_3H_6OS_2 = CS<^{OC_2H_5}_{SH}.$$

In freiem Zustand unbeständig. Zerfällt in Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol.

Kaliumäthylxanthogenat (Kaliumxanthogenat) $C_3H_5OS_2K$ (vgl. S. 645). Schwach gelbe, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, die in Wasser leicht, in Weingeist schwer, in Aether nicht löslich sind. Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen; auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sie Xanthogensäure ab (siehe oben).

Reaktionen der Xanthogenate siehe S. 447 u. 646.

Thioharnstoff $CH_4N_2S = CS<^{NH_2}_{NH_2}$. Rhombische Prismen. Smp. 172° (167°). Smp. des nach dem ersten Schmelzen Erstarrten 149°. Leicht löslich in Wasser und heißem Weingeist, schwer in kaltem und in Aether.

Reaktionen: 1. 5—10 ccm der 1%igen Lösung werden mit Essigsäure und 5—6 Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wird bald grün, dann bleibend intensiv blau.

---

[1]) Schiff u. Tarugi, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 27 (1894) 3437; Schiff, ebenda 28 (1895) 1204; Tarugi, ebenda Ref. 616.

[2]) Die Aethylxanthogensäure wird auch schlechtweg als Xanthogensäure bezeichnet. Man kann indes auch als Xanthogensäuren allgemein Verbindungen der Formel $CS<^{OR}_{SH}$ bezeichnen, in der R einen zur Esterbildung fähigen Rest bedeutet.

2. Mit Natriumcarbonat und Ferrocyankalium. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wird langsam rosarot bis violett; die Färbung verschwindet allmählich und die Lösung wird opaleszierend. Fügt man der entfärbten Flüssigkeit nochmals Ferrocyankalium hinzu, dann wird die Flüssigkeit blaurot und violett und schließlich verschwindet die Färbung wieder. Empfindlichkeit 1:10000—1:20000. Bei starker Verdünnung dauert die Entwicklung der Färbungen stundenlang (T. Sato)[1].

Thiosinamin $C_4H_8N_2S = CS<^{NH.C_3H_5}_{NH_2}$.

Farblose rhombische Prismen. Smp. 78,4° (74°). Geruch schwach lauchartig. Geschmack bitter. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Gibt mit ammoniakalischer Silberlösung (auch mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd) unter Bildung von Sulfid Allylcyanamid $CN.NH.C_3H_5$.

Anhang: Sulfhydrylsäure.

Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S = CH_2(SH)COOH$. Oelige, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit. Gibt in ammoniakalischer Lösung (eben alkalisch) mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung mit violettem Ton, die durch Schütteln mit Luft intensiver wird[2]. (Sehr empfindliche Reaktion auf Eisen.)

Rhodanwasserstoffsäure (Thiocyansäure) CNSH. Farbloses, intensiv stechend riechendes Gas. Erstarrt bei —30 bis —40° zu einer kristallinischen Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich ist. Leicht zersetzlich. Die Rhodanide geben beim Erwärmen mit Salzsäure ein wenig Blausäure:

$$\underset{\text{Rhodan-wasserstoff}}{3\,CNSH} = \underset{\text{Perthiocyan-säure.}}{C_2N_2S_3H_2} + HCN$$

Die Rhodanide der Alkalien und Erdalkalien sind leicht in Wasser löslich; schwer löslich sind die Rhodanide von Kupfer, Silber, Blei und Quecksilber. Doch bewirkt Quecksilberchlorid in Lösungen von Rhodaniden keinen Niederschlag, dagegen Quecksilbernitrat. Viele Rhodanide sind auch in Weingeist löslich.

Quecksilberrhodanid ist dadurch ausgezeichnet, daß die beim Erhitzen entstehenden festen Zersetzungsprodukte ein großes Volumen einnehmen (Pharaoschlangen).

Oxydation in alkalischer Lösung mit Brom oder Wasserstoffperoxyd führt den Schwefel der Rhodanide in Schwefelsäure über.

---

[1]) Sato, Biochem. Zeitschr. **23** (1910) 45.

[2]) Andreasch, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 411.

Reaktionen (der Rhodanwasserstoffsäure und der löslichen Rhodanide):

1. Mit Ferrichlorid blutrote Färbung. Empfindlichkeit 1:5- bis 10000000. Die Färbung ist bedingt durch die Bildung von Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Die Reaktion kann durch viele Körper gestört oder verhindert werden, so durch alkalische Reaktion, salpetrige Säure, Phosphorsäure und Oxalsäure. Die durch Weinsäure, Aepfel-, Citronen- und Milchsäure eingetretene Entfärbung kann durch Salzsäure aufgehoben werden.

2. Mit Vanadinchlorid und anderen Verbindungen dreiwertigen Vanadins tritt ebenfalls Rotfärbung ein, die durch Hydrolyse (also beim Verdünnen mit Wasser) leicht in Grün (Farbe von V''') übergeht (C. Bongiovanni)[1].

3. Versetzt man wäßrige Rhodanidlösung mit Nitroprussidnatrium und dann mit Natronlauge, so tritt bei Uebersättigung mit Essigsäure Blaufärbung ein.

4. Eine weingeistige Rhodanidlösung gibt mit einer weingeistigen Lösung von Kobaltnitrat eine blaue Färbung, die auf Zusatz von wenig Säure nicht verschwindet. Der blaue Körper ist mit einem Gemisch gleicher Teile Amylalkohol und Aether auszuschütteln. Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen C und D (C. W. Wolff, H. W. Vogel)[2].

Nachweis von Rhodaniden neben anderen Verbindungen.

In den meisten Fällen wird die Reaktion mit Eisenchlorid genügen. Sie unterscheidet sich von anderen ähnlichen Reaktionen dadurch, daß die Rotfärbung auch nach Zusatz von viel Salzsäure bestehen bleibt und daß sie mit Aether ausschüttelbar ist. Auch die Reaktion mit Kobaltnitrat kann herangezogen werden.

Ester der Isothiocyansäure (Senföle) X . NCS.

Stechend riechende, meist unzersetzt flüchtige und meist flüssige Körper. Sie ziehen auf der Haut Blasen und reizen die Augen. Löslich in Weingeist, kaum in Wasser.

Von ihren mannigfachen Umsetzungen kommen analytisch nur wenige in Betracht. Erhitzen mit Ammoniak führt zu Thioharnstoffen, die man dann durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält.

Mit ammoniakalischer Silberlösung bilden die Senföle Schwefelsilber.

---

[1]) Bongiovanni, nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 1890.

[2]) Wolff, Zeitschr. f. anal. Chem. **18** (1871) 38; Vogel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 2314.

Methylsenföl $C_2H_3NS = CSN.CH_3$. Kristallinische Masse. Smp. 34°. Sdp. 119°.

Methylthioharnstoff $C_2H_6N_2S = NH_2.CS.NH.CH_3$. Prismen. Smp. 118°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in Aether.

Aethylsenföl $C_3H_5NS = CSN.C_2H_5$. Smp. — 5,9°. Sdp. 131 bis 132° (758,3 mm).

Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = NH_2.CS.NHC_2H_5$. Nadeln. Smp. 113°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

d-sek. Butylsenföl $C_5H_9NS = CSN.CH<^{C_2H_5}_{CH_3}$. Aus *Cochlearia officinalis* und *Cardamine amara*. Flüssigkeit. Sdp. 159,5°; 158—160°.

d-Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH_2CS.NH.C_4H_9$. Smp. 136,5°.

Allylsenföl $C_4H_5NS = CSN.CH_2.CH.CH_2$. Aus dem Samen des schwarzen Senfs, dem Meerrettich und anderen Pflanzen.

Flüssigkeit. Sdp. 150,7° (korr.). Spez. Gew. 1,020 (15°). Kaum löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung gibt mit Merkurichlorid und -nitrat weiße, mit Silbernitrat schwarzbraune Fällung.

Allylthioharnstoff siehe S. 662.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Senföl.

a) Ueberführung mit weingeistiger Kalilauge in Xanthogenat und dessen Nachweis durch die Kupferverbindung siehe S. 646.

b) Durch die Verbindung mit Triäthylphosphin (siehe S. 646). Man leitet einen Strom von CO_2 durch das erwärmte Senföl, das sich in einer tubulierten, im Wasserbad stehenden Retorte befindet. Die Retorte wird durch einen Kühler mit einer Vorlage verbunden und diese mit drei weiten Reagenzgläsern, die über Natronlauge eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten und in denen sich dann der rote Niederschlag der Additionsverbindung ausscheidet (A. W. Hofmann) [1]).

Heterocyclischer S-haltiger Kohlenwasserstoff.

Thiophen $C_4H_4S =$ HC=CH / HC ... CH, über S geschlossen (Ring: HC——CH, HC⟍ ⟋CH, S). Im Steinkohlenteer. Verunreinigung des Benzols.

[1]) A. W. Hofmann, l. c. (siehe S. 646 Anm. 3).

Flüssig. Sdp. 84°. Spez. Gew. 1,07047 $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$. Unlöslich in Wasser.

Gibt unlösliche Verbindungen mit Quecksilbersalzen und kann durch Denigès' Merkurisulfatreagens (siehe Reagentien) sowie durch Kochen mit Merkuriacetatlösung zur Abscheidung gebracht werden. Beim Schütteln mit Hofmanns Nickelcyanürreagens entsteht ein kristallinischer, violettweißer Niederschlag $3Ni(CN)_2 . 3NH_3 . C_4H_4S$.

Reaktionen: 1. Gibt bereits in der Kälte (Unterschied von den meisten Thiophenderivaten) blauen Farbstoff (Indophenin), wenn man es mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure schüttelt (V. Meyer)[1]. Die Schwefelsäure muß zum Gelingen der Reaktion bestimmte Verunreinigungen (HNO_3 oder $Fe^{\cdots}$) enthalten (W. Bauer)[2]. Verunreinigungen des Benzols können die Reaktion verhindern.

2. Schüttelt man 1 ccm thiophenhaltiges Benzol mit 2—3 Tropfen Nitrososchwefelsäure[3], so färbt sich diese grün, dann blau (Liebermann)[4].

3. Schüttelt man thiophenhaltiges Benzol mit Isoamylnitrit und Schwefelsäure stark, so färbt sich diese über braunrot dunkelviolett (Claisen)[5].

4. Mit Schwefelsäure und Verbindungen der Formel $R.COCOR_1$ (z. B. Benzoylameisensäure) entstehen gefärbte Kondensationsprodukte.

5. Löst man Thiophen und Thallin im Verhältnis 1:100 000 in Petroläther und schüttelt die Lösung mit 2 Raumteilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), so färbt sich letztere violett, dann rot und gelb (H. Kreis)[6].

6. Mit Antimonpentachlorid in CCl_4 grünliche Färbung und Niederschlag (Hilpert und Wolf)[7].

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **15** (1882) 2893; **16** (1883) 1465.

[2]) W. Bauer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **37** (1904) 3128.

[3]) 8 Teile Kaliumnitrit werden in 100 Teile konzentrierter Schwefelsäure allmählich eingetragen, dann Zusatz von 6—7 Teilen Wasser und eventuell nach einiger Zeit filtrieren.

[4]) Liebermann, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **16** (1883) 1473; **20** (1887), 3231.

[5]) Claisen, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **20** (1887) 2197.

[6]) H. Kreis, Chem.-Ztg. **26** (1902) 523.

[7]) Hilpert und Wolf, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 2215.

Einundzwanzigster Abschnitt.

Organische Arsenverbindungen.

Aliphatische Verbindungen.

Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure)

$$C_2H_7O_2As = AsO(CH_3)_2OH.$$

Große hygroskopische Kristalle. Smp. 200°. Leicht in Wasser löslich, auch in Weingeist. Wenig giftig.

Wird durch flüssige Oxydationsmittel (rauchende Salpetersäure, Bichromat-Schwefelsäure u. dgl.) nicht angegriffen; macht aus Jodkalium kein Jod frei.

Geht durch Einwirkung von Natriumhypophosphit in salzsaurer Lösung (Bougaults Reagens) in das am widerlichen Geruch kenntliche Kakodyl $(CH_3)_2As . As(CH_3)_2$ über: Man läßt die Mischung von 2 ccm Flüssigkeit + 10 ccm Reagens 12 Stunden im verschlossenen Reagenzglas stehen: Beim Oeffnen tritt deutlicher Geruch nach Kakodyl auf (Empfindlichkeit ½ mg Kakodylsäure).

Auch beim Erhitzen mit Magnesiumpulver tritt Kakodylgeruch auf. Der schwarze Rückstand gibt mit verdünnter Salzsäure ein nach Arsenwasserstoff riechendes Gas, das Silbernitrat schwärzt.

Die mit Zink und Schwefelsäure sich entwickelnden knoblauchähnlich riechenden Dämpfe schwärzen ein mit Silbernitrat befeuchtetes Papier.

Kakodylsäure und die Kakodylate geben mit den üblichen Schwermetallsalzen keine Niederschläge, ausgenommen Quecksilberoxydulnitrat, das mit Kakodylat (nicht mit der Säure) einen weißen gelblichgrün werdenden Niederschlag gibt.

Arrhenal (methylarsinsaures Natrium)

$$CH_3O_3AsNa_2 + 5\,H_2O = AsO(CH_3)(ONa)_2 + 5\,H_2O.$$

Farblose Prismen. Smp. 130—140°, wenn (nach Trocknung bei 120°) wasserfrei, bei ca. 300° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser (mit alkalischer Reaktion), kaum in Weingeist.

Macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei.

Mit Bougaults Reagens (siehe oben) wird Arsen ausgefällt.

Verhält sich gegen Zink und Schwefelsäure wie Kakodylsäure.

Gibt mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge, mit Calciumchlorid einen weißen, erst beim Erwärmen eintretenden, mit Silbernitrat weißen (löslich in Salpetersäure), mit Merkurichlorid roten, mit Kupfersulfat grünen.

Auch Cocain und Morphin werden durch Arrhenal gefällt.

Aromatische Verbindungen.

Atoxyl[1]) (p-Aminophenylarsinsaures Natrium, Natriumarsanilat)

$$C_6H_7O_3NAsNa + 4H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ AsO(OH)ONa & (4)\end{matrix} + 4H_2O.$$

Weißes Kristallpulver. Löslich in etwa 6 Teilen Wasser, leicht in Methyl-, kaum in Aethylalkohol.

Eine unter gelindem Erwärmen dargestellte Lösung von 1,5 g Atoxyl in 6 ccm Wasser scheidet auf Zusatz von 0,65 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) die Arsanilsäure[2]) quantitativ ab. Sie geht durch einen Ueberschuß von Salzsäure in Lösung und scheidet sich daraus auf Zusatz von Natriumacetat ab.

Eine Lösung von 3 g Atoxyl in 18 ccm Wasser, die man mit 3 g Jodkalium und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, scheidet p-Jodanilin (Nadeln, Smp. 63°) aus.

Die Lösung des Atoxyls gibt Niederschläge mit vielen Schwermetallsalzen, so denen von Silber, Zink, Blei, Kupfer (anfangs grünlichgelb, später kristallinisch und grün), mit Ferrosulfat olivgrün.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Magnesiamischung oder Calciumchlorid in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber in der Siedehitze.

Mit Bromwasser weißer Niederschlag.

Reaktionen:

a) der Arsenkomponente. 1. Das mit Zink und Salzsäure sich entwickelnde Gas färbt ein mit Silbernitrat getränktes Filtrierpapier schwarz.

2. Erwärmen mit Bougaults Reagens erzeugt gelben Niederschlag, der nach längerem Erwärmen im Dampfbad dunkler wird.

---

[1]) Vgl. P. Ehrlich u. Bertheim, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **40** (1907) 3292; **43** (1910) 917.

[2]) p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure)

$$C_6H_8O_3NAs = C_6H_4{<}\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ AsO(OH)_2 & (4)\end{matrix}.$$

Glänzende weiße Nadeln schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich und auch in Methylalkohol. In Aethylalkohol schwer, in Aether und Chloroform kaum löslich. Reaktionen siehe Atoxyl.

3. Schwefelwasserstoff in die heiße Lösung bei Gegenwart von Salzsäure eingeleitet, scheidet Schwefelarsen aus.

b) der Anilinkomponente. 1. Erhitzen mit Salzsäure und Kaliumbichromat bewirkt rubinrote Färbung.

2. Mit Natriumhypochlorit und Phenol grünliche Färbung, die mit Salzsäure in Rot umschlägt.

3. Versetzt man mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung und dann mit Salzsäure, so tritt Diazotierung ein. Macht man dann alkalisch, so tritt auf Zusatz von 1 Tropfen Acetaldehyd karmoisinrote, mit alkalischer β-Naphthollösung purpurrote Färbung ein, ebenso mit α-Naphthylaminhydrochlorid (Ehrlich und Bertheim, E. Covelli)[1]).

4. Millons Reagens gibt allmählich schmutzig-violette Färbung.

5. Mit Eisessig und Bleiperoxyd tritt rotviolette Färbung ein.

Mikrochemie: Das Zusammenbringen eines Tropfens einer 1%igen Lösung von Kobaltnitrat, Nickelchlorür oder Mangan- oder Magnesiumsulfat, mit 1 Tropfen einer 10%igen Atoxyllösung bewirkt Bildung tetraedrischer Lamellen, die dem Ammoniummagnesiumphosphat gleichen (Labat)[2]).

Arsacetin (Acetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium)

$$C_8H_9O_4NAsNa + 4\,H_2O = C_6H_4{<}{NH(CH_3CO) \atop AsO(OH)ONa} + 4\,H_2O.$$

Weißes kristallinisches Pulver. In 10 Teilen Wasser von 15° löslich, leichter in warmem. Arsacetin verhält sich weitgehend wie Atoxyl, so gegen ammoniakalische Chlorcalciumlösung und Magnesiamixtur, bei den Reaktionen der Arsenkomponente und gegen Bichromat-Salzsäure. (Unterschiede zwischen beiden Körpern siehe in folgender Tabelle S. 669.

Nachweis von Atoxyl und Arsacetin in organischem Material (J. Gadamer)[3]).

„Das zerkleinerte Untersuchungsmaterial wird mit einem mehrfachen Volum Alkohol übergossen, mit Schwefelsäure eben angesäuert und einige Stunden digeriert. Die Lösung wird abfiltriert und eingedampft. Der wäßrige, sirupöse Rückstand wird allmählich mit absolutem Alkohol so lange versetzt, bis die entstehende Abscheidung keine Vermehrung mehr erfährt und die Lösung dann von neuem durch Erwärmen vom Alkohol befreit."

---

[1]) Ehrlich u. Bertheim, l. c.; Covelli, nach Pharm. Ztg. 53 (1908) 879.

[2]) Labat, nach Pharm. Ztg. 54 (1909) 179.

[3]) Gadamer, Apotheker-Ztg. 22 (1907) 566.

Unterschiede zwischen Atoxyl und Arsacetin.

	Atoxyl	Arsacetin
Chlorkalklösung	Erst braunrote Färbung, dann ebensolcher Niederschlag	Weder Färbung noch Niederschlag
Natriumhypochlorit + Phenol	Rasch dunkelgrün	Grünfärbung tritt nur langsam und schwach auf
Eisenchlorid	Der zunächst eintretende Niederschlag löst sich im Ueberschuß des Reagens zu dunkelbrauner Flüssigkeit, die Gallerte bilden kann	Wie Atoxyl, aber Flüssigkeit gelb
Salzsäure	Der zunächst entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschuß der Salzsäure	Der mit Salzsäure entstehende Niederschlag ist im Ueberschuß der Salzsäure unlöslich
Natriumnitrit	Diazotierbar (siehe oben)	Diazotierbar erst nach vorherigem Kochen mit Natronlauge und wieder Ansäuern
Bromwasser	Weißer sich am Licht verfärbender Niederschlag	Kein Niederschlag
Mit einigen Tropfen 1%iger weingeistiger Anisaldehydlösung + 10 ccm rauchender Salzsäure (auf 1 ccm Lösung)	Sofort intensiv gelb	Zunächst unverändert, erst allmählich gelb werdend
Erwärmen mit Weingeist und konzentrierter Schwefelsäure	—	Geruch nach Essigäther

Der mit Wasser aufgenommene, eventuell durch Filtration geklärte Rückstand wird zu den Reaktionen benutzt.

Um in dieser Lösung Atoxylarsen neben mineralischem Arsen nachzuweisen, geht man nach Gadamer folgendermaßen vor: Nachdem die Anwesenheit von Arsen durch die Proben nach Reinsch, Marsh oder Gutzeit nachgewiesen ist, versetzt man einen Teil der Lösung direkt, einen anderen nach der Oxydation durch Kaliumchlorat und Salzsäure mit drei Raumteilen Bettendorffs Reagens und erwärmt nötigenfalls. Verändert sich die nichtoxydierte Lösung nicht oder tritt in ihr ein zitronengelber Niederschlag ein, in der oxydierten Lösung aber eine Braunfärbung, so ist Atoxylarsen vorhanden, Mineralarsen nicht. Gibt aber Bettendorffs Reagens in der oxydierten und nichtoxydierten Lösung braune Abscheidung, so können Atoxyl- und Mineralarsen gleichzeitig zugegen sein.

Salvarsan[1] (Ehrlich-Hata 606, 4,4'-Dioxyd-3,3'-diaminoarsenobenzolhydrochlorid)

$$C_{12}H_{12}N_2O_2As_2,\ 2\,HCl + 2\,H_2O = OH.C\langle\underset{\underset{NH_2}{C\ \ CH}}{\overset{CH\ \ CH}{\quad}}\rangle C.As:As.C\langle\underset{\underset{NH_2}{CH\ \ C}}{\overset{CH\ \ CH}{\quad}}\rangle C.OH.$$

Hellgelbes kristallinisches Pulver. Langsam in Wasser mit saurer Reaktion löslich, leicht in Methylalkohol und Glyzerin und Natronlauge, sehr wenig in Aether, Eisessig, Aceton, wenig in Weingeist.

Versetzt man die wäßrige Lösung mit Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuß der Lauge auflöst.

Wirkt auf Neßlers Reagens augenblicklich reduzierend, auf Platinchlorid allmählich. Mit Goldchlorid entsteht sofort tiefrote, mit Phosphormolybdänsäure blaue Färbung, besonders wenn man erst alkalisch und dann salzsauer macht (G. O. Gaebel)[2].

Fällend wirkt Quecksilberchlorid, ferner rauchende Salzsäure. Mit Schwefelsäure oder Sulfaten tritt ein Niederschlag des schwer löslichen Sulfats ein.

Geht durch spontane Oxydation in die Arsenoxydverbindung über, energischere Oxydationsmittel, z. B. Jod, lassen Aminooxyphenylarsinsäure entstehen.

Reaktionen:

a) der Arsenkomponente.

Die Proben nach Reinsch, Marsh und Gutzeit verlaufen positiv. Destillation im Chlorwasserstoffstrom nach Schneider und Fyfe ergibt ein arsenhaltiges Destillat, Penicillium brevicaule bewirkt Knoblauchgeruch. Durch Schwefelwasserstoff wird das Arsen nicht gefällt, auch nicht, wenn die Lösung kurze Zeit mit Salzsäure gekocht war (G. O. Gaebel)[2]).

Fügt man zu 1/2 ccm Lösung 1 ccm Bougaults Reagens und erhitzt im siedenden Wasser, dann gelbbraune Trübung und beim Erkalten ebensolcher Niederschlag.

b) der organischen Komponente.

1. Eisenchlorid bewirkt Verfärbung von Grün in Rot. Empfindlichkeit 1 : 15 000 (Gaebel).

2. Indophenolreaktion (siehe S. 541) langsam positiv (Gaebel)[2]).

---

[1]) P. Ehrlich u. A. Bertheim, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **44** (1911) 1260.

[2]) G. O. Gaebel, Arch. d. Pharm. **249** (1911) 49.

Vgl. auch H. Wölbling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns (1914; Bd. XVII/XVIII der Sammlung „Die chemische Analyse").

3. Diazoreaktion positiv. Die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und möglichst auf 0° abgekühlte Lösung wird mit Natriumnitrit in geringem Ueberschuß versetzt. Die überschüssige salpetrige Säure wird durch Harnstoff entfernt (bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebläut wird), dann setzt man gesättigte, mit Salzsäure angesäuerte α-Naphthylaminlösung hinzu. Allmählich (bei starker Verdünnung erst nach einigen Stunden) tritt rubin- bis violettrote, bei längerem Stehen immer intensiver werdende Färbung auf. Die Reaktion wird durch Erwärmen beschleunigt. Empfindlichkeit 1 : 15000 Gaebel)[1]. β-Naphthylamin gibt mit diazotiertem Salvarsan keine Färbung (Unterschied von Atoxyl) (Gaebel)[1].

Diazotiertes Salvarsan gibt nach Versetzen mit Soda Rotfärbung mit Resorzin (Abelin)[2].

4. Versetzt man 5 ccm Lösung (1 : 1000) mit ½ ccm Wasserstoffperoxyd und dann mit 1 Tropfen 4%igem Kupfersulfat, dann intensiv blaugrüne Färbung, die mit starken Säuren in Rot übergeht (Denigès und Labat)[3].

5. Mit Bromwasser rotviolett (Denigès und Labat)[3].

6. Eine Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in verdünnter Salzsäure gibt mit Salvarsanlösung Orangefärbung und alsbald orangefarbenen Niederschlag. Kann durch Sublimat verschärft werden (Ehrlich und Bertheim).

Nachweis von Salvarsan in organischem Material (Gaebel).

Man verfährt zur Isolierung wie für Atoxyl S. 668 angegeben, nur daß man zum Ansäuern Salzsäure verwendet.

Neosalvarsan (Dioxydiaminoarsenobenzol-monomethansulfinsaures Natrium) $C_{12}H_{11}O_2As_2N_2 . CH_2 . OSONa$. Gelbliches, eigentümlich riechendes Pulver. Leicht in Wasser zu neutraler Flüssigkeit löslich.

Neosalvarsan verhält sich gegen Eisenchlorid, Chlor- und Bromwasser wie Salvarsan (rotviolette Färbung).

Wird Neosalvarsan mit Salzsäure erhitzt, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Abkühlen wieder ausfällt. Mit Essigsäure tritt Trübung ein, die beim Erhitzen stärker wird, beim Kochen sich flockig zusammenballt und nach dem Abkühlen sich als gelber Niederschlag absetzt.

Die mit Salzsäure erhitzt gewesene Lösung des Neosalvarsans gibt mit fuchsinschwefliger Säure blauviolette Färbung (vgl. S. 121 [Denigès und Labat])[3].

---

[1]) Abelin, nach Pharm. Zentralh. 52 (1911) 581.

[2]) Denigès und Labat, nach Pharm. Ztg. 56 (1911) 557.

[3]) Denigès u. Labat, nach Zeitschr. d. allg. österr. Apothekerver. 52 (1914) 1.

Zweiundzwanzigster Abschnitt.

Alkaloide.

Unter dem Sammelnamen Alkaloide werden hier solche stickstoffhaltige von der Pflanze hervorgebrachten Stoffe, sowie ihre Derivate, Homologe und Analoge, behandelt, die mit allgemeinen Alkaloidfällungsmitteln Niederschläge geben und meistens Derivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins sind.

Die Alkaloide sind meist feste, farb- und geruchlose Körper, die, auf höhere Temperaturen unter gewöhnlichem Druck erhitzt, in der Regel Zersetzung erleiden.

Die wenigen flüssigen Alkaloide (Coniin, Spartiin, Nikotin) besitzen charakteristischen Geruch und können (wenigstens zum größten Teil) unzersetzt destilliert werden. Unter stark vermindertem Druck können kleine Mengen fast aller Alkaloide unzersetzt sublimiert werden (Eder)[1].

Färbung kommt nur verhältnismäßig wenigen Alkaloiden zu, z. B. Colchicin und Berberin. Einzelne Alkaloide sind selbst farblos, besitzen aber gefärbte Salze (z. B. Chelerythrin, Sanguinarin).

In Wasser lösen sich nur wenige Alkaloide leicht, z. B. Codein und Colchicin, gut lösen sie sich meist in Weingeist, Chloroform, Essigäther, in einem Gemisch von Chloroform und Aether, weniger gut vielfach in reinem, besonders absolutem Aether und Ligroin. Auch viele basische Flüssigkeiten (Anilin, Pyridin, Piperidin, Diäthylamin) sind gute Lösungsmittel für Alkaloide (M. Scholtz)[2].

Die Alkaloidsalze lösen sich vielfach leicht in Wasser und Weingeist, sind dagegen in der Regel in Lösungsmitteln, die sich mit Wasser nicht mischen, schwer löslich. Sie können deswegen häufig aus weingeistiger Lösung durch Aether gefällt werden. Die natürlichen Alkaloide sind in der Regel optisch-aktiv.

Die Alkaloide sind meist schwache Basen mit Ausnahme der quaternären Ammoniumbasen, die stärker basisch sind. Rotes Lack-

---

[1]) Eder, Apotheker-Ztg. **26** (1911) 832; Ueber die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raum (Zürich 1912).

[2]) Scholtz, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 418.

muspapier wird von den Lösungen der Alkaloide meist gebläut, Phenolphthalein wird dagegen nur von wenigen gerötet, z. B. von Atropin.

Durch die Basen der Alkalien und Erdalkalien werden die Alkaloide aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt; in einigen wenigen Fällen, z. B. Morphin, verbinden sie sich mit einem Ueberschuß der anorganischen Base.

Ihre Salzbildung entspricht der des Ammoniaks, z. B.:

$$\underset{\text{Morphin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + HCl = \underset{\text{Morphinhydrochlorid.}}{C_{17}H_{19}NO_3 . HCl}$$

Manche Alkaloide sind indes so schwache Basen, daß ihre Salze wenig beständig sind und besonders in wäßriger Lösung stark hydrolytisch dissoziiert werden.

Die Salze vereinigen sich vielfach mit Salzen der Edel- und Schwermetalle zu schwer löslichen Verbindungen, z. B. Alkaloidhydrochloride mit Goldchlorid, Platinchlorid u. dgl.

In der Analyse ist die Identifizierung einer Verbindung als Alkaloid davon abhängig, daß sie mit den sog. allgemeinen Alkaloidreagentien (wenn auch nicht mit allen) Fällungen gibt. Fallen diese Reaktionen negativ aus, so sind keine Alkaloide vorhanden. Der positive Ausfall beweist dagegen nicht ohne weiteres die Anwesenheit von Alkaloiden, da einzelne Alkaloidfällungsmittel auch mit nichtalkaloidischen Körpern (mit Eiweißstoffen und ihren Abbauprodukten, auch einigen Glykosiden) Niederschläge geben.

Ausführung der Reaktion: Man löst von dem zu untersuchenden Körper ein wenig in 1%iger Salzsäure oder Essigsäure. Von dieser Lösung bringt man mit einem Glasstab einen Tropfen auf einen auf schwarzem Papier befindlichen Objektträger oder ein Kobaltglas, bringt daneben einen Tropfen des Reagens[1]) und bringt die beiden Tropfen mit einem Glasstab zur Berührung. An der Grenzfläche tritt Niederschlag oder Trübung ein.

Allgemeine Alkaloidfällungsmittel.

A. Anorganische Verbindungen.

a) Einfache Säuren: Ueberchlorsäure.

b) Komplexe Säuren: Jodjodwasserstoff (Jodjodkalium), und andere komplexe Jodverbindungen (Quecksilberjodidjodkalium, Wismutjodidjodkalium), Platin- und Goldchlorwasserstoff; Ferro- und Ferri-

[1]) Man wendet am besten mehrere verschiedene Alkaloidreagentien an, am besten je eines aus den verschiedenen Gruppen.

cyanwasserstoff; Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Silikowolframsäure.

c) Salze: Quecksilberchlorid.

B. Organische Verbindungen: Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Gerbsäure.

Die endgültige Identifizierung der Alkaloide erfolgt außer in der sonst üblichen Weise I. durch Farbenreaktionen, II. durch mikrochemische Reaktionen, III. auf kristallographischem Wege, IV. durch physiologische Reaktionen.

I. Farbenreaktionen treten ein:

a) mit wasserentziehenden Mitteln,

b) durch Oxydationsmittel,

c) durch gleichzeitige Anwendung oxydierender und wasserentziehender Mittel,

d) durch Kondensation mit Aldehyden bei Anwesenheit wasserentziehender Mittel, meist konzentrierter Schwefelsäure.

Reagentien für Farbenreaktionen.

a) Konzentrierte Schwefelsäure (Zinkchlorid).

b) Salpetersäure, Halogene (auch Perhydrol-Salzsäure, Schär)[1]), Ueberchlorsäure (Fraude)[2]).

c) Konzentrierte Schwefelsäure mit Salpetersäure (Erdmann)[3]), Ferrichlorid, Molybdänsäure (Fröhde)[4]), Vanadinsäure (Mandelin)[5]), Perhydrol (Schär)[1]), Arsensäure (Rosenthaler-Türk)[6]), selenige Säure (Mecke)[7]).

Ueber die quantitative Zusammensetzung der anzuwendenden Flüssigkeiten siehe Reagentien.

d) Konzentrierte Schwefelsäure mit Formaldehyd (Marquis)[8]), Chloral, Furfurol (Woltering[9]), Brunner)[10]), Benzaldehyd.

---

[1]) Schär, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 458.

[2]) Fraude, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 1558.

[3]) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. **120** (1861) 188.

[4]) Fröhde, Zeitschr. f. anal. Chemie **5** (1866) 214.

[5]) Mandelin, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **1883**, 345; Zeitschr. f. anal. Chem. **23** (1884), 235.

[6]) Rosenthaler u. Türk, Apotheker-Ztg. **19** (1904), 186.

[7]) Mecke, Zeitschr. f. öffentl. Chem. **5**, 351; Zeitschr. f. anal. Chem. **39** (1900), 468.

[8]) Marquis, Zeitschr. f. anal. Chem. **38** (1899) 467; Apotheker-Ztg. **14** (1899), 259; Denigès, Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 457.

[9]) Woltering, Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 410.

[10]) Brunner, Zeitschr. f. anal. Chem. **38** (1899) 430.

Die Ausführung der Reaktionen erfolgt so, daß man ein wenig der zerriebenen Substanz (meistens den aus weingeistiger, ätherischer oder Chloroformlösung erhaltenen, vom Lösungsmittel völlig befreiten Verdunstungsrückstand) in einem Porzellanschälchen oder der Vertiefung der üblichen Porzellanplatten mit dem Reagens übergießt und dann mit dem Glasstab mischt.

Der Ausfall der Farbenreaktionen ist sehr von Nebenumständen abhängig (Menge des Alkaloids, Wassergehalt der Schwefelsäure u. a.), ganz besonders aber von etwaigen Verunreinigungen. Letztere können unter Umständen die Reaktion völlig verhindern. Jedenfalls müssen die Reaktionen mit möglichst reinen Alkaloiden angestellt werden. Eine Verschärfung läßt sich in manchen Fällen durch Zuhilfenahme des Absorptionsspektrums gewinnen.

II. Mikrochemische Reaktionen. Vgl. dazu das S. 2 Gesagte. Außer den Angaben von Behrens und Emich seien noch genannt die „Mikrochemischen Studien" von H. Bolland (Monatshefte für Chemie von Band 29 an, auch in den Sitzungsberichten der Kaiserl. Wiener Akademie der Wissenschaften von 1908 an) und die „Beiträge zur mikrochemischen Analyse" usw. von Alide Grutterinck (Dissertation Bern-Rotterdam 1910).

Ueber mikrochemische Trennungen von Alkaloiden vgl. auch Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 347.

III. Angaben über kristallographische Eigenschaften der Alkaloide und ihrer Verbindungen finden sich, da in enger Verbindung mit den mikrochemischen Reaktionen, in der unter II. genannten Literatur. Angaben über Brechungsindices besonders bei Kley in Zeitschrift für analytische Chemie **43** (1904) 160.

IV. Physiologische oder biologische Reaktionen. Ich verweise dafür auf H. Führer, Nachweis und Bestimmung von Giften auf biologischem Wege (Berlin-Wien 1911).

Nachweis der Alkaloide neben anderen Verbindungen.

I. Verfahren von Stas-Otto (modifiziert). Man zieht das zu untersuchende Material in der Wärme mit weinsäurehaltigem Weingeist aus. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Rückstand nochmals in derselben Weise ausgezogen. Von den vereinigten Auszügen wird der Weingeist bei möglichst gelinder Temperatur abgedunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Meist ist es vorteil-

haft, diese wäßrige Lösung nochmals einzudunsten, den Rückstand nochmals mit Weingeist aufzunehmen, diese Lösung abermals zu verdunsten und den Rückstand wieder mit Wasser aufzunehmen. Die jeweils dabei entstehenden Niederschläge müssen abfiltriert werden, so daß man eine klare und, wenn möglich, wenig gefärbte wäßrige Flüssigkeit erhält, aus der dann durch Ausschüttlung oder Perforation die Alkaloide gewonnen werden. Man benutzt entweder einen Scheidetrichter oder besser und bequemer, man bedient sich der Perforatoren, wie sie von J. Katz, Gadamer, Baas-Bosmann u. a. konstruiert worden sind. Am geeignetsten zur Gewinnung der Alkaloide ist das Chloroform, das man zuerst auf die saure Lösung wirken läßt. Man macht dann die wäßrige Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch und extrahiert wiederum; eine dritte Extraktion nimmt man vor, nachdem man der alkalischen Flüssigkeit konzentrierte Chlorammoniumlösung zugesetzt hat. Bei Anwendung von Perforatoren extrahiert man gewöhnlich 2 Stunden, im Scheidetrichter schüttelt man meistens dreimal aus; doch ist es in allen Fällen zu empfehlen, eine Prüfung auf vollständige Extraktion zu machen, indem man eine Probe des zuletzt gewonnenen Chloroformauszugs verdunstet und den Rückstand mit Hilfe der allgemeinen Alkaloidreagentien (siehe S. 673) prüft.

Die so gewonnenen Chloroformlösungen der Alkaloide werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und zuletzt auf Uhrgläsern verdunstet [1]). Man erhält so:

1. Aus saurer Lösung: Colchicin (Coffein), auch zum Teil Narkotin, Veratrin, Codein, Cytisin.

2. Aus natronlauge-alkalischer Lösung: Fast alle anderen Alkaloide mit Ausnahme der unter 3. und 4. genannten.

3. Nach Zusatz von Chlorammonium (also aus ammoniakalischer Lösung) werden erhalten: Morphin, Apomorphin, Narcein, Pilocarpin.

4. Nach Entfernung der unter 1.—3. genannten Alkaloide können sich noch in der Lösung befinden: Hauptsächlich quaternäre Ammoniumbasen, z. B. Berberin, soweit es nicht schon vorher infolge Uebergang in Pseudobase entfernt werden konnte, und Curarin, ferner Sol-

[1]) Die so erhaltenen Rückstände bedürfen oftmals noch einer weiteren Reinigung, die man in verschiedener Weise ausführen kann. a) Man löst in angesäuertem Wasser, filtriert, wenn nötig, und schüttelt nach Zusatz von Alkali das Alkaloid wieder mit Chloroform aus. b) Man rührt den Rückstand mit Wasser an, setzt, ohne vorher zu filtrieren, gebrannte Magnesia hinzu, dampft zur Trockene und zieht den Rückstand mit heißem Chloroform aus. c) Man löst in angesäuertem Wasser, fällt durch ein geeignetes Alkaloidfällungsmittel und gewinnt aus dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag das Alkaloid zurück, siehe S. 677 unter II.

anin und Cinchonin. Zu deren Gewinnung verfährt man nach E. Schmidt[1]) so, daß man die annähernd neutralisierte Flüssigkeit nach Zusatz von reinem Sand bei mäßiger Wärme zur Trockene dampft. Den zerriebenen Rückstand extrahiert man mit absolutem Alkohol, leitet zur Entfernung von freiem Alkali CO_2 ein und verdunstet die filtrierte Lösung im Wasserbad. Man löst in heißem Wasser, filtriert, dampft abermals ein und löst den Rückstand wieder in Alkohol usw. bis zur genügenden Reinigung.

Hat man nur auf ein bestimmtes Alkaloid zu prüfen, so kann man natürlich die Methode vereinfachen, indem man die eine oder andere Extraktion wegläßt.

II. Handelt es sich nicht um die Trennung verschiedener Gruppen von Alkaloiden, so kann man gelegentlich auch so vorgehen, daß man das Alkaloid mit sehr verdünnter wäßriger Säure auszieht, es aus dem Auszug durch ein Alkaloidfällungsmittel fällt und aus dem Niederschlag dann das Alkaloid isoliert.

Hat man z. B. mit Jodjodkalium gefällt, so zersetzt man den Niederschlag mit schwefliger Säure, dampft die Flüssigkeit ein, filtriert, wenn nötig, und kann nach Zusatz eines geeigneten Alkalis das Alkaloid mit Chloroform u. dgl. ausschütteln.

Niederschläge, die man aus schwefelsaurer Lösung mit Wismutjodidjodkalium erhalten hat, kann man folgendermaßen behandeln: Man zersetzt den Niederschlag, indem man ihn in Wasser suspendiert und mit Bariumcarbonat erhitzt. Aus der filtrierten Flüssigkeit kann man mit Bariumhydroxyd das Alkaloid in Freiheit setzen und durch Ausschütteln mit geeignetem Lösungsmittel gewinnen. Die wäßrige Flüssigkeit neutralisiert man dann mit Schwefelsäure, behandelt das Filtrat mit Silbersulfat (Fällung von Jodsilber), neutralisiert die jodidfreie Flüssigkeit mit Barytwasser (Entfernung der Schwefelsäure), dampft zur Trockene und zieht die Alkaloide mit Weingeist aus.

Tannate zersetzt man durch Bariumcarbonat oder Bariumhydroxyd, mit letzterem auch die Niederschläge, die mit Phosphormolybdän- und -wolframsäure gefällt wurden. Den Baryt entfernt man wieder durch Schwefelsäure und kann aus dem alkalisch gemachten Filtrat die Alkaloide durch Ausschütteln isolieren oder man entfernt die Schwefelsäure durch Neutralisation mit Barytwasser und verfährt weiter wie oben.

---

[1]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der pharm. Chemie 5. Aufl. (1911), Bd. II, 2. Abt., S. 1553.

Farbenreaktionen der Alkaloide nach einer Zusammenstellung von E. Springer [1]).

Tabelle I gibt die Farbenreaktionen der Alkaloide mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Fröhdes Reagens, Erdmanns Reagens und Vanadinschwefelsäure.

Tabelle II gibt die Farbenreaktionen mit Formalinschwefelsäure, Schwefelsäure + Natriumnitrat, Natriumnitrit oder Kaliumchlorat, ferner mit Essigsäure + Bleiperoxyd.

Tabelle III bezieht sich auf die Vitalische Reaktion.

Tabelle I.

	SO_4H_2	NO_3H	Fröhdes Reagens	Erdmanns Reagens	Vanadinschwefelsäure
Aconitin (deutsches)	Gelblich, beim Erwärmen braun	Farblos	Anfangs blaßgelb, dann braungelb	Anfangs blaßgelb, dann braungelb	Bräunlich
Apomorphin	Farblos	Blutrot	Intensiv grün mit einem Stich ins Violette, zersetzt: violett	Blutrot	Rot
Atropin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Berberin	Olivengrün	Rotbraun	Grünlichbraun, später violett	Mahagonibraun	Schmutziggrün, dann blau bis rotviolett, endlich braunschwarz
Bruzin	Farblos, mit einem rosa Ton	Blutrot, beim Erwärmen dunkelgelb	Rot, beim Erwärmen gelb	Orangerot, warm: gelb	Orangerot, allmählich gelb
Chinin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Cinchonin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Cocain	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Codein	Farblos, warm: blauviolett	Gelbrot	Grün, bald blau	Gelbbraun, allmählich schmutziggrün	Grün, allmählich blau
Coffein	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Colchicin	Gelb	Violett, bald braun	Gelb	Gelb	Blaugrün, bald braun
Coniin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos

[1]) E. Springer, Der Alkaloidnachweis (Straßburger Inaug.-Diss. 1902).

	SO_4H_2	NO_3H	Fröhdes Reagens	Erdmanns Reagens	Vanadinschwefelsäure
Dionin	Schmutziggelb	Orange	Grün	Schmutziggelb, dann grün, zuletzt blau	Rot
Emetin	Gelblichgrün	Gelborange	Schokoladenbraun	Grünlichgelb	Braun
Eucain A	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Eucain B	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Heroin	Hellblau	Schwachgelb	Purpur	Schmutziggelb, dann grün, zuletzt blau	Violett
Morphin	Schwach bläulich bis rötlich, warm: rotviolett	Orange, dann gelb	Violettrot, nach und nach grünlichbraun, endlich gelb	Gelb	Rotviolett, allmählich blauviolett
Narcein	Braun, nach 24 Stunden blutrot	Gelb, dann braun, warm: dunkelorange	Rotbraun	Grünbraun	Violett, dann rotorange
Narcotin	Blaßgelb, dann gelbrot	Gelbrot, bald farblos	Blaugrün, dann grün, warm zuletzt rotbraun	Orangerot	Zinnoberrot, allmählich karminrot
Nicotin	Blaßgelb, fast farblos	Schwach rosa, fast farblos	Blaßgelb, fast farblos	Blaßgelb, fast farblos	Farblos
Papaverin	Violettblau	Gelborange	Violettblau, allmählich gelb	Schmutzigviolett, allmählich blaugrün	Blaugrün, allmählich blau
Pelletierin	Bräunlich	Braun	Braun	Braun	Braun
Peronin	Gelblich	Orange	Violett	Gelbbraun	Gelbrot
Pilocarpin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Solanin	Gelblichrot, dann rotbraun	Farblos	Braun, dann rot und grün	Gelbbraun	Orange, dann rot, nach einigem Stehen violett
Strychnin	Farblos	Gelb	Farblos	Farblos	Blauviolett
Thebain	Blutrot, dann gelbrot	Gelb	Rotbraun	Rotbraun	Orangerot
Theobromin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Veratrin	Orange, allmählich blutrot, endlich karmoisinrot, warm: purpur	Gelb	Gelb, bald kirschrot	Orange, bald blutrot. Schnell die Farbe wechselnd	Gelb, bald rotgelb

Tabelle II.

		Formalinschwefelsäure[1])	$SO_4H_2 + NO_3Na$	$SO_4H_2 + NO_2Na$	$SO_4H_2 + ClO_3K$	Essigsäure + PbO_2[2])
Opiumalkaloide und deren Derivate.	Morphin	Kalt: dunkelrot, warm: dunkelbraun. Der Farbstoff wird von Aether nicht aufgenommen, ebenso von Chloroform nicht	Mahagonibraun, bald rot werdend. Beim Erwärmen: gelborange	Wie $SO_4H_2 + NO_3Na$	Dunkelbraun. Der Farbstoff wird durch Chloroform u. Schwefelkohlenstoff kristallinisch zur Abscheidung gebracht. In Aether dagegen ist er mit prachtvoll violetter Farbe löslich. Die Farbe ist sehr beständig	Blutrot
	Codein	Kalt: violettrot, warm: tiefdunkelbraun	Mahagonibraun, bald rot werdend. Beim Erwärmen: dunkelbraun	Wie $SO_4H_2 + NO_3Na$		Dunkelgelb
	Peronin	Dunkelrot, warm: braun	rotorange			Braun
	Dionin	Violettrot, warm: schwarz, in Wasser: braun	Rotbraun, warm: dunkelbraun			Grünbraun
	Heroin	Purpurrot, warm: dunkelbraun	Gelbrot	Braun		Braun
	Narcotin	Violett, bald schmutzig werdend	Rot, warm: dunkelrotbraun. Der Farbstoff geht in Aether nicht über	Wie $SO_4H_2 + NO_3Na$	Dunkelrot. Die Farbe ist in Aether und Chloroform unlöslich	Grün
	Narcein	Rotbraun, bald braun	Braun, warm: dunkelrot	Wie $SO_4H_2 + NO_3Na$	Grünbraun	Grünbraun
	Thebain	Blutrot	Rot, warm: dunkelrotbraun		Dunkelgrünbraun[3])	Braun

[1]) R. Kobert empfahl zuerst die von seinem Schüler Marquis (vgl. S. 674 Anm. 8) vorgeschlagene Formalinschwefelsäure für Morphin und seine Derivate. Das Reagens wird dargestellt, indem man kurz vor dem Gebrauch 2—3 Tropfen Formaldehyd solut. mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure mischt.

[2]) Lauth machte zuerst die Beobachtung, daß die aromatischen Amine mit Essigsäure und einer kleinen Menge Bleisuperoxyd eine Reihe von Färbungen geben, die in gewissen Fällen zur Unterscheidung derselben verwendet werden können (vgl. S. 538).

[3]) Zu Thebain: Der durch Fraudes Reagens entstehende grünbraune Farbstoff löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe. Durch Chloroform wird derselbe schmutzigviolett ausgeschieden, in Aether dagegen ist er mit prachtvoll purpurroter Farbe löslich. Die Farbe ist sehr beständig.

	Formalin-schwefel-säure	SO_4H_2 + NO_3Na	SO_4H_2 + NO_2Na	SO_4H_2 + ClO_3K	Essigsäure + PbO_2
Aconitin	Farblos	Farblos	Gelblich	Braun	Braun
Atropin	Gelblich	Farblos, warm: gelblich	Gelborange	Grünbraun, in Wasser braun löslich	Farblos
Berberin	Olivengrün	Violett, dann braun, warm: rotbraun	Grünbraun	Rotbraun	Rotbraun, warm: schwarzbraun
Bruzin	Farblos	Prachtvoll rot, warm: gelb	Hellrot	Orange, in Wasser: gelbrot löslich	Rosenrot, warm: braun
Chinin	Farblos	Farblos, warm: gelblich	Farblos	Rotbraun	Purpur
Cinchonin	Farblos	Farblos	Farblos	Orange	Purpur
Cocain	Farblos	Farblos	Farblos	Gelbbraun	Farblos
Coffein	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Rot
Coniin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblose, eisblumenartige Kristallzeichnung
Emetin	Gelblichgrün	Dunkelrot, warm: braun	Schmutzigviolett	Braun	Braun
Eucain A	Farblos	Farblos	Farblos	Gelbbraun	Farblos
Eucain B	Farblos	Farblos	Farblos	Gelbbraun	Schmutzigviolett
Nicotin	Gelb	Farblos	Farblos	Farblos	Gelb
Pelletierin	Dunkelgrünbraun	Gelblich	Gelblich	Gelbbraun	Rotbraun
Pilocarpin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Solanin	Dunkelrot	Braun	Grünlichbraun	Grünbraun	Gelblich
Strychnin	Farblos	Farblos, warm: braun	Farblos	Braun	Gelblich
Theobromin	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Veratrin	Dunkelbraun	Rot	Rot	Braun	Grünlich

Tabelle III.

Vitalis Reaktion[1]).

Die Ausführung derselben ist folgende: Das Alkaloid wird mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade eingedampft und der meist gelbe Rückstand mit alkoholischer Kalilauge aufgenommen.

Nach Beobachtungen von Kunz-Krause[2]) macht sich beim Befeuchten der Salpetersäureverdampfungsrückstände oft ein intensiver, nicht zu verkennender Geruch nach Methylcarbylamin bemerkbar. Diese Erscheinung läßt sich auf das Vorhandensein einer Methylimidgruppe zurückführen.

Aconitin	Rauchende NO_3H: gelb Rückstand: gelb Alkoholische KOH: braungelb	
Atropin	Rauchende NO_3H: farblos Rückstand: gelb Alkoholische KOH: blauviolett[3])	Der Geruch nach Carbylamin kommt unzweideutig nach längerem Stehen zur Wahrnehmung
Berberin	Rauchende NO_3H: dunkelrotbraun. Rückstand: blutrot. Alkoholische KOH: braunschwarz.	
Bruzin	Rauchende NO_3H: blutrot Rückstand: orangerot Alkoholische KOH: rotbraun	
Chinin	Rauchende NO_3H: gelb Rückstand: gelb Alkoholische KOH: gelb	
Cinchonin	Rauchende NO_3H: farblos Rückstand: schwach gelblich Alkoholische KOH: farblos	
Cocain	Rauchende NO_3H: gelb Rückstand: farblos Alkoholische KOH: grün ölig	Die Einwirkung der Säure ist nur mäßig. Der Geruch nach Benzoesäure verdeckt die Carbylaminreaktion mehr oder weniger
Coffein	Rauchende NO_3H: fast farblos Rückstand: gelb Alkoholische KOH: gelb	
Coniin	Rauchende NO_3H: schwach grünlichgelb Rückstand: fast farblos Alkoholische KOH: gelbbraun. Gleichzeitig starker Coniingeruch!	
Emetin	Rauchende NO_3H: braun. Rückstand: gelbbraun. Alkoholische KOH: braun.	
Eucaine	Rauchende NO_3H: a) gelblich b) rötlich Rückstand: farblos farblos Alkoholische KOH: farblos farblos	

[1]) Vitali, Orosi (1880), Nr. 8; Zeitschr. f. anal. Chem. **20** (1881) 563.

[2]) Kunz-Krause, Apotheker-Ztg. **13** (1898) 811.

[3]) Die blauviolette Farbe ist sehr unbeständig. — Auch mit einer Lösung des Atropins in Chloralhydrat geht die Vitalische Reaktion, wenn auch weniger deutlich. — Hyoscin und Hyoscyamin zeigen das gleiche Verhalten wie Atropin. Auch die eigentliche Vitalische Reaktion geht ganz in gleicher Färbung vor sich.

Nicotin	Rauchende NO_3H: erst gelb, dann rotgelb Rückstand: orange Alkoholische KOH: rotbraun	Die Lösung der Base in der Säure geht unter äußerst heftiger Reaktion vor sich. Während des Eindampfens der sauren Flüssigkeit tritt deutlicher Geruch nach Buttersäure auf
Opiumalkaloide und deren Derivate:		
Morphin	Rauchende NO_3H: orangerot Rückstand: goldgelb Alkoholische KOH: graubraun	Die Einwirkung der Säure ist sehr heftig. Der Verdampfungsrückstand gibt mit alkoholischer, noch besser mit wäßriger KOH den deutlichen Geruch nach Carbylamin
Codein	Rauchende NO_3H: grüngelb Rückstand: braungelb Alkoholische KOH: rotbraun	Carbylaminreaktion deutlich
Dionin	Dunkelbraun	Carbylamingeruch deutlich
Heroin	Rotbraun	
Peronin	Braun	
Thebain	Rauchende NO_3H: rotgelb Rückstand: goldgelb Alkoholische KOH: rotbraun	
Narcein	Rauchende NO_3H: grüngelb Rückstand: gelb Alkoholische KOH: braun	Die Einwirkung der Salpetersäure ist sehr heftig Carbylamingeruch deutlich
Narcotin	Rauchende NO_3H: rotbraun Rückstand: braun Alkoholische KOH: rotbraun	
Pelletierin	Rauchende NO_3H: schmutziggelb. Rückstand: goldgelb. Alkoholische KOH: braun.	
Pilocarpin	Rauchende NO_3H: schwach grünlich Rückstand: farblos Alkoholische KOH: farblos	
Scopolamin	Rauchende NO_3H: gelblich Rückstand: gelb Alkoholische KOH: violett	
Solanin	Rauchende Salpetersäure: gelb Abdampfungsrückstand: zitronengelb Auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge: braun	
Strychnin	Rauchende NO_3H: gelbrot Rückstand: gelbbraun Alkoholische KOH: rotbraun [1])	
Theobromin	Rauchende NO_3H: farblos Rückstand: schwefelgelb Alkoholische KOH: schwefelgelb	
Veratrin	Rauchende NO_3H: gelb. — Rückstand: gelb Alkoholische KOH: gelbrot bis blutrot	

[1]) Hin und wieder tritt auch bei Strychnin eine der Atropinfärbung ähnliche auf, jedoch ist diese Erscheinung nicht regelmäßig. Nach Menegazzis Beobachtung (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., Ref. 27 [1894] 275 verschwindet in diesem Falle die violette Färbung sehr bald wieder, was nicht immer zutrifft.

Alkaloide der Kryptogamen.

Alkaloide des Mutterkorns.

Im Mutterkorn (*Secale cornutum*) kommen eine Anzahl basischer Stoffe vor, außer Agmatin (siehe S. 510), p-Oxyphenyläthylamin (siehe S. 560) und Imidazolyläthylamin, die typischen Mutterkornstoffe Ergotoxin und Ergotinin, ferner eine S-haltige Base, das

Ergothionein $C_9H_{15}N_3O_2S + 2H_2O$.

Analytische Bedeutung besitzen nur Ergotoxin und Ergotinin, sowie der nichtbasische Mutterkornfarbstoff, das Sklererythrin.

Ergotoxin (Hydroergotinin) $C_{35}H_{41}N_5O_6$. Ruft unter anderem Kontraktion des Uterus und Gangrän des Hahnenkamms hervor.

Farblos, amorph. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und siedendem Benzol (1 : 5), auch in Natronlauge, dreht nach rechts. Geht durch Kochen mit Methylalkohol in Ergotinin über. Von seinen Salzen ist unter anderem das Sulfat schwer löslich und kristallinisch.

Reaktionen siehe unten.

Ergotinin $C_{35}H_{39}N_5O_5$. Erzeugt unter anderem Krampf und Gangrän.

Nadeln. Smp. 219° (nach vorhergehender Bräunung und Sinterung von 210° ab).

Kaum löslich in Wasser, aber in 200 Teilen Weingeist von 20° und 50—60 Teilen siedendem, ferner in 150 Teilen siedendem Benzol. Dreht nach rechts.

Angesäuerte Lösungen zeigen blauviolette Fluoreszenz; die weingeistige Lösung wird an der Luft erst grün, dann braun. Wird durch verdünnte Essigsäure bei mehrtägigem Stehen in Ergotoxin umgewandelt. Die Salze kristallisieren schwer. Ergotinin und Ergotoxin können aus schwach saurer oder neutraler Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

Reaktionen des Ergotoxins und Ergotinins (C. C. Keller)[1].

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst hellgelb, allmählich wird die Lösung violett und zuletzt blau. Letztere Färbung kann mehrere Tage erhalten bleiben.

2. Löst man in konzentrierter Schwefelsäure, die eine Spur Eisen-

[1]) Keller, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 34 (1896) 65.

chlorid enthält, so geht die Lösung über Orangerot in Tiefrot über und färbt sich dann allmählich vom Rande her bläulich bis grünlich.

3. Unterschichtet man eine Lösung in Eisessig, die man mit einer Spur Eisenchlorid versetzt hat, mit konzentrierter Schwefelsäure, die ebenfalls eisenhaltig sein kann, so tritt an der Grenzzone ein azurblauer Ring auf.

Nachweis des Ergotoxins und Ergotinins im Mutterkorn.

1. Man extrahiert das Pulver 1/4 Stunde mit Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit wenigen Tropfen einer Mischung von 5 ccm Salzsäure und 100 ccm Aether. Die sich ausscheidenden Flocken löst man in wenig Eisessig und verwendet diesen zu der Reaktion 3. (Keller)[1].

2. Man isoliert die Alkaloide nach Art des Kellerschen quantitativen Verfahrens und verwendet den gewonnenen Alkaloidrückstand zu den Reaktionen: Man extrahiert das Pulver zunächst mit Petroläther, übergießt das vorher wieder bei gelinder Wärme getrocknete Pulver mit Aether und setzt dann Magnesiamilch nach 10 Minuten unter kräftigem Schütteln hinzu (auf 25 g Material 100 g Aether und eine Anreibung von 1 g Magnesia in 20 g Wasser). Der durch Filtration erhaltene ätherische Auszug wird mehrmals mit 0,5%iger Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsauren Auszüge werden nach Filtration mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Der Aether hinterläßt beim Verdunsten die Alkaloide.

β-*Imidazolyläthylamin* $C_5H_9N_3$ =

```
        CH
HN          N
 |          |
HC ———— C.CH2.CH2.NH2
```

Zweisäurige Base. Fällbar durch Phosphorwolframsäure, auch durch Quecksilberchlorid + Kalilauge. Gibt mit Diazobenzolsulfosäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat Rotfärbung.

Chloroaurat $C_5H_{11}N_3(AuCl_3)_2$. Schwer in Wasser löslich.

Chloroplatinat $C_5H_{11}N_3 . PtCl_6$. Orangerote Prismen; leicht in heißem Wasser, kaum in Weingeist löslich.

Pikrat $C_{17}H_{15}O_{14}N_9 = C_5H_9N_3(C_6H_3N_3O_7)_2$. Tiefgelbe rhombische Tafeln. Smp. 239° (Zersetzung). Schwer in kaltem Wasser löslich.

Pikrolonat $C_{25}H_{25}O_{10}N_{11} = C_5H_9N_3(C_{10}H_8O_5N_4)_2$. Gelbe, büschelförmig angeordnete Kristallnadeln. Smp. 266° (Zersetzung). Löslich in ca. 450 Teilen kochendem Wasser.

---

[1]) Keller, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **33** (1895) 303; Pharm. Zentralh. **36** (1895) 511; Zeitschr. f. anal. Chem. **40** (1901) 188.

Anhang: Farbstoffe des Mutterkorns.

Im Mutterkorn kommen (in der gefärbten Randpartie) mehrere Farbstoffe vor; Sklererythrin, Fuscosklerotinsäure, Sklerojodin; der analytisch wichtigste ist das Sklererythrin.

Sklererythrin. Rotes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Alkalien, wie Kalilauge, Ammoniak, Borax. Aus diesen bald rotviolett werdenden Lösungen wird der Farbstoff durch Baryt- oder Kalkwasser blauviolett gefällt. Löslich auch in 60%igem Chloralhydrat, ferner in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

Die weingeistige Lösung wird mit verdünntem Eisenchlorid tiefgrün, mit Aluminiumsulfat schön himbeerrot, mit Zinnchlorür johannisbeerrot und gibt mit Bleiacetat violettblauen, mit Kupferacetat oder -sulfat violetten Niederschlag (Medicus und Kober)[1].

Aus ammoniakalischer Lösung kann der Farbstoff mit Bleiessig gefällt werden; er geht aus diesem Niederschlag mit rotvioletter Farbe in gesättigte Boraxlösung über (Palm)[2].

Schüttelt man die ätherische Lösung des Sklererythrins mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, so färbt sich die wäßrige Schicht violett[3] (E. Hoffmann)[4].

Die saure (aus Mutterkorn durch schwefelsäurehaltigen Alkohol oder Aether erhaltbare) Lösung und ebenso die alkalische, sind durch Absorptionsspektren charakterisiert (Mjoën)[5].

Die zwei Absorptionsbanden der sauren Lösung liegen:

a) im Grün zwischen E und F, E genähert,

b) im Blau in der Mitte zwischen F und G breiter als a.

Die dann ammoniakalisch gemachte Lösung zeigt drei Banden:

a) im Gelb zwischen D und E,

b) bei E und rechts von E,

c) links von F und bei F.

---

[1]) Medicus u. Kober, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 5 (1902) 1081.

[2]) Palm, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 319.

[3]) Aehnlich verhält sich der Farbstoff der Kornrade.

[4]) Hoffmann, Pharm. Ztg. 23 (1878) 576; C. H. Wolff, ebenda 694; Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 119.

[5]) Mjoën, Forschungsber. über Lebensmittel 2 (1795) 346; Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 272.

Nachweis des Sklererythrins (und damit des Mutterkorns) in Mehl und Brot[1].

1. 10 g oder mehr Mehl (und entsprechende Mengen zerkleinertes Brot) läßt man mit der doppelten Menge Aether, dem man verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hatte, einen Tag unter Umschütteln stehen. Das Filtrat benutzt man zur Reaktion von Hoffmann (siehe oben), indem man es mit ein wenig einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat schüttelt (Hilger)[2].

2. Man zieht das Mehl mit der 10- bis 15fachen Menge 40%igem Weingeist, der mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist, bei 30—40° aus; den durch Abpressen und Filtrieren gewonnenen Auszug fällt man mit Bleiessig, preßt den Niederschlag zwischen Fließpapier und behandelt ihn noch feucht mit kalt gesättigter Boraxlösung, die sich dann rotviolett färbt (R. Palm).

3. Der spektroskopische Nachweis (siehe oben) kann mit Hilfe des mit angesäuertem Aether (siehe 1.) oder ebensolchem Alkohol gewonnenen Auszugs erfolgen; das alkalische Spektrum erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu diesen Flüssigkeiten.

Nachweis des Sklererythrins (und damit des Mutterkorns) im Mageninhalt u. dgl.

Man isoliert die Mutterkornpartikelchen nach Möglichkeit durch Auslesen oder Abschlämmen, verreibt sie mit wäßriger 60%iger Chloralhydratlösung und filtriert nach einiger Zeit durch ein möglichst kleines Filter; die bei Gegenwart von Sklererythrin hellkirschrote Lösung hinterläßt, auf Filtrierpapier verdunstet, einen hellroten Flecken mit bräunlichem Rand, der mit Ammoniak schmutzig-violett wird (E. Schär)[3].

Alkaloide der Gymnospermen.

Ephedrin $C_{10}H_{15}NO$. In *Ephedra vulgaris*. Kristallinische, in Wasser, Weingeist, Chloroform und Aether lösliche Base. Smp. 38 bis 40°. Sdp. 255°. Linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -6{,}3^\circ$ (in ca. 3,5%iger weingeistiger Lösung). Wirkt pupillenerweiternd.

---

[1]) Auf den mikroskopischen Nachweis des Mutterkorns kann hier nur hingewiesen werden.

[2]) Hilger, Arch. d. Pharm. **223** (1885) 830.

[3]) E. Schär, Arch. d. Pharm. **228** (1890) 257.

Geht durch Erhitzen mit Salzsäure in das stereoisomere Pseudoephedrin (siehe unten) über. Destilliert man das Hydrochlorid im Kohlensäurestrom, so zerfällt es in Methylaminhydrochlorid und Aethylphenylketon.

Gibt als sekundäre Base die Melzersche Coniinreaktion (siehe S. 733) (Gadamer)[1], nämlich in weingeistiger Lösung mit Kupfersulfat und Schwefelkohlenstoff olivbraune Färbung.

Versetzt man die wäßrige Lösung mit Ferricyankalium und dann mit Natronlauge, so tritt alsbald starker Geruch nach Benzaldehyd auf (E. Schmidt)[2].

Pseudoephedrin $C_{10}H_{15}NO$. In *Ephedra vulgaris.* Kristalle vom Smp. 117—118°. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Weingeist und Aether. Rechtsdrehend $[\alpha]_D^{20} = +51{,}24^0$ (in ca. 0,6%iger weingeistiger Lösung). Verhält sich chemisch im allgemeinen so wie Ephedrin.

Taxin $C_{37}H_{51}NO_{10}$ (?). In den Früchten, Blättern und Sprossen der Eibe (*Taxus baccata*). Pulver vom Smp. 82°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Weingeist u. dgl., auch in schwachen Säuren. Geschmack bitter.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt rötliche Färbung ein. Mit konzentrierter Salpetersäure tritt blaugrüne Färbung ein, die auf Zusatz von rauchender Salzsäure rosarot wird. Nach Vreven[3]) führt man die Reaktion folgendermaßen am besten aus: Einen Tiegeldeckel, der den Rückstand der Lösung in Aether enthält, bringt man auf einen konzentrierte Salpetersäure enthaltenden Tiegel. Ist der Inhalt des Deckels dann nach wenigen Minuten grünblau geworden, so bringt man ihn auf einen anderen Tiegel, in den man rauchende Salzsäure gegeben hat. Die dann eintretende Rosafärbung verschwindet durch Ammoniak.

Alkaloide der Monokotyledonen.

Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6$. In der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*).

Amorphes, gelbliches Pulver (kristallinisch, wenn mit Kristall-Chloroform verbunden). Smp. ca. 145°. Leicht löslich in Wasser,

[1]) Gadamer, Lehrb. der chem. Toxikologie (1909) 618.

[2]) E. Schmidt, Arch. d. Pharm. **247** (1909) 149.

[3]) Vreven, Ann. de Pharm. Louvain 1896, Nr. 4, nach Jahresber. d. Pharm. **31** (1896) 507.

Weingeist und Chloroform, schwer in Aether und Benzol, nicht in Petroläther. Die Lösungen sind gelb, besonders stark die in verdünnten Mineralsäuren.

Geschmack sehr bitter. Linksdrehend.

Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien geht Colchicin unter Abspaltung von Methylalkohol in Colchicein über (siehe S. 690).

Von den Alkaloidfällungsmitteln fällen nicht: Pikrinsäure und Platinchlorid; es fällen: Goldchlorid, m- und p-Nitrophenol, Tetranitrophenolphthalein und Hexanitrodiphenylamin, ferner Jodjodkalium (1 : 3500), Phosphormolybdänsäure (1 : 3500).

Reaktionen: 1. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Lösung, die auf Zusatz eines Körnchens Salpeter oder eines Tropfens Salpetersäure über Grün in Blau und Violett übergeht und zuletzt gelb wird. Verdünnt man mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge, so wird die Lösung ziegelrot (Hertel)[1]).

2. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bewirkt Violettfärbung, die bald sich verfärbt und in Gelb übergeht.

3. Man erwärmt mit 5 Tropfen verdünnter Salzsäure 1/2 Stunde im siedenden Wasserbad und fügt dann tropfenweise Eisenchlorid hinzu. Es tritt Grünfärbung auf. Wenn diese nicht mehr dunkler wird, schüttelt man mit Chloroform aus, das sich dann gelbrot oder granatrot färbt (Zeisel-Fühner)[2]).

4. Wäßrige Phenollösung bewirkt milchige Trübung, die sich später in Tröpfchen abscheidet. Auch mit gesättigter Lösung von α-Naphthol tritt milchige Trübung ein.

Nachweis des Colchicins neben anderen Verbindungen.

Bei der Stas-Ottoschen Methode wird Colchicin aus saurer Lösung extrahiert. Die Reinigung des erhaltenen Verdunstungsrückstands kann (E. Schmidt) so erfolgen, daß man seine wäßrige Lösung mit Gerbsäure fällt, das ausgewaschene Tannat mit feuchtem Bleioxyd (oder Hydroxyd) zersetzt und die eingetrocknete Masse etwa mit Chloroform auszieht.

Ein im Bier enthaltener nicht giftiger Stoff, der sich in vielen Beziehungen ähnlich wie Colchicin verhält, unterscheidet sich in seinem

[1]) Hertel, Pharm. Zeitschr. f. Rußland **20**, 245; Zeitschr. f. anal. Chem. **22** (1883) 100.

[2]) Zeisel, Monatsh. f. Chem. **7** (1886) 557; Fühner, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **63** (1910) 357.

Verhalten gegen Salpetersäure, mit der er rosenrot, nicht violett wird (E. Dannenberg)[1].

Ein gelbes Leichenptomain, das aus saurer Lösung auch in Benzol übergeht (Unterschied von Colchicin), wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erst schmutzigrot, dann schwach violett und zuletzt karminrot. Zeiselsche Reaktion negativ (Baumert)[2].

Colchiceïn $C_{21}H_{23}NO_6 + \frac{1}{2} H_2O$ kann in der Analyse an Stelle des Colchicins auftreten, wenn, was vermieden werden soll, das Colchicin mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt worden war. Es unterscheidet sich vom Colchicin dadurch, daß seine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid in der Kälte grün bis schwarzgrün wird.

Veratrin. Alkaloidgemisch aus den Samen von *Sabadilla officinarum*, das im wesentlichen aus Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$ und Veratridin $C_{32}H_{49}NO_9$ besteht.

Amorphes, weißes Pulver, von dem selbst kleinste Stäubchen Niesen verursachen. Smp. 150—155°. Schmilzt zu gelblicher, harzartig erstarrender Flüssigkeit.

Wenig in Wasser löslich zu scharf schmeckender, kaum alkalisch reagierender Lösung; löslich in 4 Teilen Weingeist, 2 Teilen Chloroform und 10 Teilen Aether, ferner in 2,7 Teilen Anilin, 0,57 Teilen Pyridin, 1,2 Teilen Piperidin und 0,37 Teilen Diäthylamin.

Gibt Fällungen mit den meisten Alkaloidfällungsmitteln, auch mit Pikrinsäure und vielen anderen Nitroderivaten.

Am empfindlichsten sind (bei Gegenwart von 5%iger freier Salzsäure) Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium (1 : 20000), Phosphormolybdänsäure (1 : 12000).

Reaktionen: 1. Erwärmt man vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt intensiv kirschrote Färbung auf; dieselbe Färbung entsteht auch langsam in der Kälte, nachdem das Veratrin sich zunächst mit gelber Farbe gelöst hat und die Lösung noch erst orange mit stark grüner Fluoreszenz geworden war.

2. Erwärmt man im Wasserbad mit rauchender Salzsäure, so tritt allmählich eine sehr beständige kirschrote Färbung auf (Trapp)[3].

---

[1]) Dannenberg, Arch. d. Pharm. [3] **10** (1877) 97, 238.

[2]) Baumert, nach G. Dragendorff, Die gerichtl.-chem. Ermittlung von Giften, 3. Aufl. (1888), 289.

[3]) Trapp, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 1862, Nr. 2; Zeitschr. f. anal. Chem. **2** (1862) 215.

3. Eine Mischung von Veratrin mit der 2—4fachen Menge Rohrzucker wird nach Durchmischung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erst gelb, dann grasgrün, später blau (H. Weppen)[1].

4. Der gelbliche Rückstand, der hinterbleibt, wenn man Veratrin mit wenig rauchender Salpetersäure eindampft, ist in weingeistiger Kalilauge mit blutroter Farbe löslich. Beim Verdampfen des Weingeists tritt ein coniinartiger Geruch auf (Kondakow)[2].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Veratrin kann beim Stas-Ottoschen Verfahren aus saurer Lösung in Chloroform übergehen.

Veratrinähnliche Leichenptomaine geben nur einen Teil von dessen chemischen Reaktionen und verhalten sich physiologisch anders.

Alkaloide der Nieswurz (*Veratrum album* u. a.). Das Basengemisch von Jervin $C_{26}H_{37}NO_3 + 2H_2O$, Rubijervin $C_{26}H_{43}NO_2 + H_2O$, Pseudojervin $C_{29}H_{43}NO_7$ und Protoveratrin $C_{32}H_{51}NO_{11}$ gibt keine charakteristischen Reaktionen. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine Orangefärbung ein, die rasch in Braun übergeht.

Für die einzelnen Alkaloide werden folgende Reaktionen angegeben.

Jervin: Mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, braun, grünlichbraun.

Rubijervin: Wird violett, wenn mit Phosphorsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, zuletzt rötlich.

Pseudojervin: Mit konzentrierter Schwefelsäure grünlich.

Protoveratrin: Mit konzentrierter Schwefelsäure grün, blauviolett.

Der Nachweis des Alkaloidgemisches wird sich wohl am besten darauf stützen, daß die physiologischen Wirkungen, auch die niesenerregende, denen des Veratrins gleichen, während dessen Reaktionen nicht eintreten.

Alkaloide der Arekanuß (*Areca Catechu*).

Arekolin: (N-Methyltetrahydronikotinsäuremethylester)

$$C_8H_{13}NO_2 = \begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & C.CO.OCH_3 \\ H_2C & & CH_2 \\ & N.CH_3 & \end{array}.$$

[1]) Weppen, Arch. d. Pharm. **205** (1874) 112.

[2]) Kondakow, nach Jahresber. d. Pharm. **34** (1899) 431.

Farblose Flüssigkeit, die bei ca. 220° siedet und mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform.

Leicht verseifbar zu Arekaidin und Methylalkohol.

Hydrobromid $C_8H_{13}NO_2HBr$. Prismen. Smp. 170°.

Arekolin wird durch Gerbsäure und Platinchlorid nicht gefällt, aus 1%iger Lösung auch nicht durch Pikrinsäure, die aber aus konzentrierter Lösung fällt, ebenso wie Quecksilberchlorid. Die 1%ige Lösung wird unter anderem gefällt durch Kaliumwismutjodid (granatroter, kristallinischer Niederschlag), ferner durch Trinitrophlorogluzin, Tetranitrophenolphthalein und Hexanitrodiphenylamin.

Erwärmt man Arekolin mit Bleiperoxyd und Eisessig und gibt einige Tropfen des Filtrats zu Morphin-Schwefelsäure, so tritt grünliche, dann violette Färbung ein, mit Codein-Schwefelsäure intensiv blau.

Mikrochemie: Mit Trinitrophlorogluzin entstehen charakteristische würfelförmige Kristalle, mit zum Teil abgerundeten Ecken (Rosenthaler und Görner)[1].

Von den anderen Arekaalkaloiden sei nur erwähnt, daß die wäßrige Lösung des Guvacins mit Eisenchlorid tiefrote Färbung gibt.

Alkaloide der Dikotyledonen.

Alkaloid der Piperaceen.

Piperin (Piperonyl-Piperidin)

```
                 C——O                      CH2
               HC/  \C—O >CH2         H2C/  \CH2
C17H19NO3 =     |    |                   |    |     .
               HC\  /CH               H2C\  /CH2
                 C.CH:CH.CH:CH.CO.N
```

Im Pfeffer und anderen Piperaceen.

Monokline Prismen. Smp. 128°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in Weingeist (30 Teilen siedendem) und Aether. Optisch inaktiv. Geschmack kaum scharf; Reaktion neutral.

Wird durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge in Piperidin und Piperinsäure gespalten:

$$\underset{\text{Piperin}}{C_{17}H_{19}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{11}N} + \underset{\text{Piperinsäure}}{C_{12}H_{10}O_4}$$

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Rotfärbung ein.

Ist aus saurer Lösung durch Aether extrahierbar.

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. 49 (1910) 340.

Piperinchlorid-Cadmiumchlorid

$$2(C_{17}H_{19}NO_3HCl) + 4\frac{1}{2}\,CdCl_2 + 3\,H_2O.$$

Strohgelbe Nadeln.

Piperinchlorid-Quecksilberchlorid

$$(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \,.\, HCl \,.\, HgCl_2.$$

Gelbe glänzende Kristalle. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Piperinchlorid-Platinchlorid $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \,.\, H_2PtCl_6$. Rote rhombische Kristalle, schwer in Wasser (unter Zersetzung) löslich.

Alkaloide der Ranunculaceen.

Aconitin (Acetyl-Benzoyl-Aconin) $C_{34}H_{47}(?)NO_{11}$. Im Sturmhut (*Aconitum Napellus*) und anderen Aconitarten.

Rhombische Kristalle oder Drusen (aus Chloroform). Smp. 197 bis 198°.

Löslich in 726 Teilen Wasser, 24 Teilen 90%igem Weingeist, 40 Teilen Aether, leicht in Chloroform und Benzol, kaum in Petroläther.

Die freie Base dreht schwach nach rechts, die Salze nach links. Sehr giftig.

Geschmack scharf, nach einigen Minuten brennend-prickelnd. Wirkt pupillenerweiternd.

Reaktion schwach alkalisch. Wird leicht (allmählich schon beim Erhitzen mit Wasser) verseift in Essigsäure und Pikraconitin, letzteres dann weiter in Benzoesäure und Aconin.

Die meisten Alkaloidfällungsmittel fällen noch aus sehr verdünnter Lösung (bei Gegenwart von Salzsäure Jodjodkalium 1 : 22000, Kaliumquecksilberjodid 1 : 12800, Kaliumwismutjodid 1 : 11000), Quecksilber- und Platinchlorid erst in konzentrierterer.

Charakteristische Farbenreaktionen sind nicht bekannt. Unreines (Handelsaconitin) gibt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder sirupförmiger Phosphorsäure Violettfärbung.

Mikrochemie:

1. Die Lösung des Alkaloids in Essigsäure wird nach Zusatz eines Kriställchens Jodkalium freiwillig verdunstet: das Jodid hinterbleibt in rautenförmigen Kristallen, die besonders hervortreten, wenn man mit einem Tropfen Wasser das Jodkalium löst (Jürgens)[1].

2. Man dunstet mit Silbernitrat ein: es hinterbleiben stark licht-

[1] Jürgens, nach Dragendorff, Die gerichtl.-chem. Ermittlung von Giften, 3. Aufl. (1888), S. 218.

brechende Stäbchen eines Doppelsalzes (Behrens) [1]. Delphinin verhält sich ebenso.

3. Eine Aconitinlösung gibt mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden purpurfarbigen Niederschlag von Aconitinpermanganat, der durch Bromwasser nicht verändert wird (Dunstan und Carr) [2].

Nachweis des Aconitins neben anderen Verbindungen.

Die beste Methode des Aconitinnachweises ist die physiologische (am isolierten Froschherzen). Als Vorprobe kann die Geschmacksprobe (Vorsicht wegen der starken Giftigkeit) dienen.

Im Stas-Ottoschen Verfahren erhält man das Aconitin aus der alkalischen Ausschüttlung. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Aconitins ist vorsichtiges Arbeiten (niedrige Temperaturen, geringe Ueberschüsse von Säure und Alkali) erforderlich.

Pseudaconitin (Nepalin, Acetyl-Veratroyl-Pseudaconin) $C_{36}H_{49}NO_{12}$.

In den indischen Aconitknollen (von *Aconitum ferox*).

Nadeln oder Körner (aus Aether). Smp. 201—202° (210—212°). Schwer in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich. Die Base dreht nach rechts, die Salze nach links.

In seinen Wirkungen dem Aconitin ähnlich. Noch giftiger. Brennt auf der Zunge. Von Fällungen sind erwähnenswert: Mit Rhodankalium (kristallinisch), mit Goldchlorid (noch aus sehr verdünnter Lösung), Jodkalium (aus essigsaurer Lösung zunächst ölig, dann kristallinisch). Permanganat verhält sich gegen Pseudaconitin ähnlich wie gegen Aconitin.

Reaktionen:

1. Der nach Eindampfen mit rauchender Salpetersäure (auf dem Wasserbad) bleibende gelbe Rückstand wird durch weingeistige Kalilauge schön purpurrot (Vitali-Jürgens) [3].

2. Man versetzt oder erwärmt vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure. Es tritt dann violettrote Färbung auf (Mandelin) [4].

Delphinium - Alkaloide (aus den Samen von *Delphinium Staphisagria*).

[1] Behrens, Anleitung z. mikrochem. Anal. Org. T. III, 60.

[2] Dunstan u. Carr, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 211.

[3] Vitali-Jürgens, nach Dragendorff, l. c. S. 222.

[4] Mandelin, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **23** (1884) 238.

Ein Gemisch von Basen (Delphinin, Delphinoidin, Delphisin, Staphisagrin, Staphisagroin), von denen das Delphinoidin charakteristische Reaktionen gibt.

Reaktionen des ***Delphinoidins.***

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure anfangs dunkelbraun, später rotbraun.

2. Mit Fröhdes Reagens dunkelbraune, in Kirsch- oder Blutrot übergehende Färbung.

3. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Bromwasser erst violett, später kirsch- oder blutrot.

4. Man reibt mit der gleichen bis doppelten Menge Aepfelsäure zusammen, versetzt mit etwa 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und zerreibt nochmals zu völlig homogener Masse. Die zunächst auftretende Orangefärbung wird später dunkelrosa mit violettem Ring, später blauviolett und schmutzig-kobaltblau (Tattersall)[1].

Damascenin $C_9H_{11}NO_3$ =

```
      CH
HC ⁄    C———————CO
 ‖      |       |
HC \    C—NH2—O
     C    CH3
     OCH3
```

. In den Samen von *Nigella damascena*.

Farblose Prismen mit narkotischem Geruch. Smp. 26°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Petroläther. Alle Lösungen zeigen starke blaue Fluoreszenz.

Alkaloide des Hydrastisrhizoms.

Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ =

```
                 C . OCH3
             CH ⁄   \C—O . CH3
             |       |
             CH \   ⁄C—C : O
                  C       |
                  |       |
             CH  CH ——— O
     ⁄O—C       C ⁄    N . CH3
H2C<    |       ‖      |
     \O—C       C      CH2
             CH  CH2
```

Vierseitige rhombische Prismen. Smp. 132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Weingeist, schwer in

[1]) Tattersall, Chem. News **39**, 66; Zeitschr. f. anal. Chem. **20** (1881) 118.

Aether, kaum in Petroläther. Die Lösung der freien Base dreht nach links, die der Salze nach rechts.

Geschmack bitter. Wirkung lähmend und tetanushervorrufend. Von den Alkaloidfällungsmitteln fällen unter anderem Kaliumferrocyanid (in neutralen Lösungen noch 1 : 500), Ferricyanid aus salzsaurer Lösung, Merkurichlorid und die Chloride von Gold und Platin. Von Nitroderivaten sind Trinitrothymol (1 : 11000—12000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 13000—14000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 10000—11000), doch auch nur mit amorphen Niederschlägen.

Durch Oxydationsmittel geht Hydrastin in Hydrastinin und Opiansäure über.

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + H_2O + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrastinin.}}{C_{11}H_1N_2O_3}$$

Hydrastin wirkt schwach reduzierend. Mit einem Gemisch von Ferricyankalium und Ferrichlorid tritt deshalb langsam Berlinerblaubildung ein. Jodsäure wird nicht reduziert.

Reaktionen:

1. Mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte farblos, erwärmt violett.

2. Mit Perhydrolschwefelsäure entsteht intensiv schokoladenrote Färbung, die rascher eintritt, wenn das Reagens mit kolloidalem Platin versetzt war (E. Schär)[1].

3. Mit Fröhdes Reagens grüne, allmählich in Braun übergehende Färbung; mit Vanadinschwefelsäure über Rot in Orangerot.

4. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung gibt nach Zusatz von Permanganat die blaue Fluoreszenz des Hydrastinins (siehe oben). Eine etwa störende Abscheidung von Mangansuperoxyd nimmt man mit Oxalsäure weg.

5. Die Lösung des Alkaloids in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Mangansuperoxyd orangegelb, kirschrot, karminrot, zuletzt blaßorangegelb (Lyons)[2].

6. Man übergießt etwas Hydrastin in einer Porzellanschale mit 4—6 Tropfen Salpetersäure, erwärmt die alsbald gefärbte Flüssigkeit zum Sieden und läßt nach Verjagung der salpetrigen Säure bei gelinder Wärme verdunsten. Den gelblichen Rückstand dampft man mit einigen Tropfen weingeistiger Kalilauge zur Trockene. Uebergießt man jetzt diesen grünlichbraunen Rückstand mit konzentrierter Schwefel-

---

[1]) Schär, l. c. S. 674 Anm. 1.

[2]) Lyons, Arch. d. Pharm. [2] 24 (1886) 634.

säure, so erhält man intensive Violettfärbung. Empfindlichkeit 0,1 mg Hydrastin (Vitali)[1]).

Gemeinsame Reaktionen von Hydrastin, Hydrastinin und Narkotin (Labat)[2]).

Man erwärmt 0,1 ccm weingeistige Lösung von Hydrastin oder Hydrastinin oder eine Lösung von Narkotin in 10%iger Schwefelsäure mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,1 ccm einer 5%igen weingeistigen Phenollösung. Es entsteht:

a) mit Gallussäure oder Tannin erst smaragdgrüne, dann blaue Färbung. Die Flüssigkeit zeigt nach Verdünnung mit Schwefelsäure ein auch bei starker Verdünnung noch sichtbares Absorptionsband im Rot und ein zweites zwischen Rot und Gelb;

b) mit Guajakol oder Brenzcatechin johannisbeerrot, auf dem Wasserbad dunkler, dann violett, schließlich verblassend;

c) mit (2%iger) weingeistiger Morphinlösung violett.

Mikrochemie (nach A. Grutterink)[3]).

1. Durch Alkalien entstehen aus verdünnten Lösungen (1 : 1000 bis 1 : 2000) sofort kleine, scharfe, sehr stark doppelbrechende Kristalle. Brechungsindex α 1,56, γ 1,74.

2. Eine Spur Hydrastin (Sublimat) wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockene gedampft, der Rest in einem 1 cmm großen Wassertropfen gelöst und mit einem winzigen Kriställchen von p-Nitrophenylpropiolsäure versetzt. Alsbald bilden sich feine Kristallnadeln, die meist zu Sternen gruppiert sind. Grenze 0,25 μg.

3. Die Hydrastinlösung wird in einer Ecke des Objektträgers zur Trockene verdampft; nach Zusatz eines kleinen Tropfens verdünnter Salpetersäure erwärmt man vorsichtig (nicht zum Sieden) zur Entfernung der Flüssigkeit und dampft dann mit einem kleinen Tropfen Ammoniak ab. Der in einem Tropfen Wasser gelöste Rückstand gibt mit Kaliumpermanganat violette Kristalle von Hydrastininpermanganat: Rauten und Platten (mit Ecken von 60° und 120°), die lebhaft polarisieren und das Licht schief auslöschen. Grenze 0,5 μg.

4. Dinitrobenzoesäure bewirkt in Lösungen 1 : 100 zuerst Bildung zarter Rosetten, dann nach einigen Minuten, rascher beim Erwärmen, Gallertbildung. Letztere tritt in Lösungen 1 : 1000 nicht mehr ein. Grenze bei 2 μg.

---

[1]) Vitali, l. c. (S. 682 Anm. 1).

[2]) Labat, Bull. Soc. Chim. France [4] 5 (1909) 745.

[3]) A. Grutterink, l. c. (S. 675) 69.

Nachweis des Hydrastins neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Verfahren findet sich das Hydrastin in der alkalischen Ausschüttlung. Macht man nur schwach alkalisch (Ammoniak ist in diesem Fall der Natronlauge vorzuziehen), so erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydrastin und Berberin (wie im Hydrastisrhizom) nur das Hydrastin, besonders wenn man mit einem Gemisch von Aether und Petroläther ausschüttelt.

Derivate des Hydrastins: Amenyl, Hydrastinin.

Amenyl (Methylhydrastimidhydrochlorid) $C_{22}H_{24}N_2O_5 \cdot HCl$.

Die freie Base stellt gelbliche Nädelchen dar. Smp. 192°. Unlöslich in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Das Hydrochlorid bildet (aus Weingeist) schwach gelbe Nadeln. Smp. 227°.

Die 1%ige wäßrige Lösung des Hydrochlorids gibt mit Natronlauge und Ammoniak Niederschläge der freien Base. Mit Eisenchlorid tritt allmählich gelblicher Niederschlag auf. Alkalische Kupferlösung und Neßlers Reagens werden nicht reduziert.

Verbindung mit Platinchlorid $(C_{22}H_{25}N_2O_5Cl)_2PtCl_4$. Gelbbrauner pulveriger Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Weingeist, aus heißer Salzsäure braune Rhomboeder. Smp. 205° (mit Zersetzung).

Reaktionen:

1. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Salpetersäure vorübergehend blutrot.
2. Mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure in der Kälte grün, dann langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen im Dampfbad rubinrot.
3. Mit Formaldehydschwefelsäure rot.

Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$ = H_2C<(O—C)(O—C) [Strukturformel: Ringsystem mit CH, CH:O; C; NH . CH_3; CH_2; C; CH, CH_2].

Die Base stellt farblose Nadeln, Smp. 116—117°, dar. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, schwer in Wasser (auch in heißem) und Petroläther.

Das Hydrochlorid $C_{11}H_{12}NO_2Cl$ besteht aus schwach gelblichen, nadelförmigen Kristallen (eventuell gelblichweißes kristallinisches Pulver). Smp. ca. 210°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in Aether und Chloroform. Die schwach gelbliche Lösung

zeigt wie die aller Hydrastininsalze blaue Fluoreszenz. Aus der Lösung der Salze scheidet Natronlauge die Base ab, Ammoniak und Carbonate nicht.

Hydrastinin wird fast durch alle Alkaloidfällungsmittel gefällt, unter anderem auch durch Kaliumferrocyanid (nicht durch Ferricyanid), Merkurichlorid, Kaliumbichromat, ferner durch viele Nitrokörper, von denen Trinitrothymol (1 : 700—800), Trinitrophlorogluzin (1 : 1600 bis 1700), Hexanitrodiphenylamin (1 : 25000—30000) und Dinitroanthrachrysondisulfosäure (1 : 700—800) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 600 bis 700) sind.

Pikrat. Federförmige Aggregate. Smp. 173°. Schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist löslich, unlöslich in Benzol. Wird durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien nicht angegriffen. Fällt fast vollständig aus, wenn man die benzolische Lösung des Hydrastinins oder die weingeistige seiner Salze mit Pikrinsäure (weingeistige Lösung?) versetzt.

Reaktionen:

1. Ueber die Fluoreszenz siehe oben.

2. Der weiße, flockige Niederschlag, der in einer ammoniakalischen Hydrastininlösung durch Silbernitrat entsteht, schwärzt sich beim Erwärmen durch Reduktion.

3. Die gelbliche Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure braunrot.

4. Mit Fröhdes Reagens entsteht Grünfärbung; Erwärmung mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure läßt kirschrote Färbung eintreten.

Mikrochemie:

1. Brechungsindices der freien Base α 1,58, γ 1,68.

2. Ueber das Permanganat siehe S. 697. Grenze 0,25 μg (A. Grutterink).

3. Kaliumbichromat fällt aus neutralen Lösungen (Säure stört) sehr dünne, zu unregelmäßigen Sternen verwachsene, fast rechteckige, gelbe, stark doppelbrechende Kristallplättchen. Grenze bei 0,5 μg (Grutterink)[1].

4. Kaliumferrocyanid bewirkt in schwach mineralsaurer Lösung Ausscheidung großer, dünner, gelblichgrüner Kristallplättchen von 200—300 μ, auch dicker brauner Prismen und (nach Strich mit der Platinnadel) dünne, stark doppelbrechende Rauten mit Ecken von 50 und 130°. Grenze 0,5 μg (Grutterink)[2].

---

[1]) A. Grutterink, l. c. (S. 675) 74.

[2]) Grutterink, l. c. (S. 675) 77.

5. Pikrinsäure bewirkt die Entstehung von langen Kristallästen mit seitlichen, sägezahnartigen Verzweigungen. Daneben treten, besonders in größeren Verdünnungen (1 : 1500), baumartig verästelte Kristallgebilde auf (Rosenthaler und Görner)[1].

Mikrochemischer Nachweis von Hydrastinin neben Berberin (Grutterink).

Durch Zusatz von Kaliumnitrat oder Kaliumjodid wird Berberin bis auf Spuren abgeschieden; in dem klaren abgezogenen Tropfen weist man Hydrastinin durch Permanganat nach. Neben den Rauten der Hydrastininverbindung treten vom Berberin herrührende Büschel auf.

l-Canadin (Tetrahydroberberin) $C_{20}H_{21}NO_4$. Glänzende, weiße, leicht gelb werdende Nadeln. Smp. 132—133°. Nicht in Wasser, gut in Weingeist, leicht in Aether löslich. Reaktion neutral. Dreht nach links.

Wird mit Vanadinschwefelsäure erst olivengrün, dann schwarzbraun.

Berberin $C_{20}H_{17}NO_4$ oder $C_{20}H_{19}NO_5$

```
                               O—CH2
                               C    |
                          HC       CO
             CH3OC     CH C        CH
      = H3CO . C      C     C
                |                  C
              HC                   CH2
                    C      N
                  CH  CH|  CH2
                        |
                        OH
```

Kommt außer in Hydrastis in zahlreichen Pflanzen der Berberideen, Ranunkulaceen, Menispermaceen, Rutaceen und Leguminosen vor.

Die in fester Form bekannte Base ist nicht das eigentliche Berberin (Berberiniumhydroxyd), sondern das damit isomere Berberinal. Gelbe Nadeln. Smp. 144°. Unlöslich in kaltem Wasser, beim Erwärmen in die Lösung des eigentlichen Berberins übergehend. Berberinal ist in Weingeist leicht, in Aether, Essigäther, Benzol und Petroläther schwer löslich. Aus der Lösung in Chloroform hinterbleibt es mit 1 Mol. Kristallchloroform. Optisch inaktiv. Wenig giftig.

Die Salzlösungen geben mit Ammoniak oder Natriumcarbonat keinen Niederschlag der Base, wohl aber mit viel überschüssiger Natronlauge.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. 49 (1910) 347.

Die Salze sind stark gelb gefärbt und zum Teil so schwer löslich, daß sie zur Auffindung und zum Nachweis benützt werden können. Besonders schwer löslich sind das Nitrat und das Sulfat.

Auch von den mit Alkaloidfällungsmitteln eintretenden Niederschlägen sind manche kristallinisch, so das Perjodid; dagegen sind die mit Nitrophenolen eintretenden Fällungen in der Regel amorph (Pikrinsäure 1 : 19000—20000).

Färbt Wolle, Seide, sowie tannierte Baumwolle gelb.

Reaktionen:

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit erst gelber, dann schmutzig-olivengrüner Farbe; ähnlich auch konzentrierte Salpetersäure, doch mit baldigem Uebergang in Braunrot.

Gibt man zu der grünen Lösung des Berberins in Schwefelsäure arsensäurehaltige Schwefelsäure, so schlägt die Grünfärbung allmählich in Braungrün um.

2. Mit Chlorwasser (besser Salzsäure + Chlorkalk) wird die wäßrige Lösung rot (Klunge)[1].

3. Mit Perhydrolschwefelsäure dunkelkirschrot, allmählich braunrot (E. Schär)[2].

4. Die wäßrige Lösung gibt kristallinische Niederschläge mit konzentrierter Salpetersäure (Nitrat), Jodkalium (Jodid), Jodjodkalium (Perjodid). Eigenschaften der Niederschläge siehe unten.

5. Dinitro-α-naphtholsulfosäure gibt mit Lösungen bis 1 : 900 eine Gallerte, bei schwächerer Konzentration eine dickliche, in der Konsistenz dem Kollodium ähnliche Flüssigkeit (Rosenthaler und Görner)[3].

6. Erwärmt man die mit dem halben Volum Aceton versetzte wäßrige Acetonlösung nach Zusatz von Natronlauge (bis zur stark alkalischen Reaktion), so scheidet sich beim Erkalten das Berberin-Aceton $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$ in gelblichen Nadeln aus[4].

7. Eine weingeistige Lösung des Berberins gibt mit Ammonium-

---

[1]) Klunge, nach Mercks Reagentienverzeichnis 3. Aufl. (1913) 191.

[2]) Schär, l. c. (S. 674, Anm. 1).

[3]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 344.

[4]) Vorschrift von Gordin, Arch. d. Pharm. **240** (1902) 146: Man versetze 10 ccm der Lösung mit 1—2 ccm 10%iger Natronlauge, erwärme die eventuell filtrierte Flüssigkeit auf 50° und versetze mit 5 ccm Aceton. In der abgekühlten Flüssigkeit können nach 15—20 Minuten Kristalle des Berberin-Acetons entstehen. Sind nach 2 Stunden noch keine Kristalle da, dann verdünne man mit 30 ccm Wasser. Erscheinen auch dann nach 12—24 Stunden noch keine Kristalle, dann ist jedenfalls weniger als 0,01 g Berberin in den ursprünglichen 10 ccm Flüssigkeit.

polysulfid allmählich einen kristallinischen Niederschlag von braunschwarzem Polysulfid.

8. Berberinlösung wird durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) entfärbt. Oxydationsmittel (Salpetersäure) rufen die Färbung wieder hervor.

Mikrochemie:

1. Mit Jodjodkalium (auch Kaliumjodid + Kaliumnitrit oder Kaliumjodid + H_2O_2) entsteht ein Niederschlag des Perjodids

$$C_{20}H_{17}NO_4 . HJ . J_2.$$

Nadeln oder Stäbchen, die zu zwei zangenförmig verwachsen sind oder unregelmäßige Sternchen bilden. Grenze 0,004 μg (Behrens)[1]).

2. Mit Sapetersäure (auch Kaliumnitrat) erfolgt die Bildung des Nitrats $C_{20}H_{17}NO_4 . HNO_3$. Dünne, gefiederte Nadeln, die zu Fächern und Wedeln zusammentreten und Dichroismus (schwärzlichbraun-blaßgelb) zeigen. Grenze 0,02 μg (Behrens)[2]).

3. Kaliumjodid erzeugt in verdünnten Lösungen Sternchen des Jodids $C_{20}H_{17}NO_4 . HJ$ (Grenze 0,015 μg), Kaliumbichromat platte, gelbe, zu Sternen verwachsene Nadeln des Chromats

$$C_{20}H_{17}NO_4 . H_2CrO_4.$$

Grenze 0,1 μg (Behrens).

4. Auch das Berberin-Aceton läßt sich zum mikrochemischen Nachweis heranziehen. Man erhält es in Kristallen, wenn man 5 ccm einer wäßrigen Berberinlösung von 0,001 % mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen 10 %iger Natronlauge erwärmt, dann Aceton hinzugefügt und über Nacht stehen läßt (K. Bauer)[3]).

Nachweis des Berberins neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird das Berberin aus der alkalischen Lösung entfernt, doch meist, wenn kein großer Ueberschuß von Alkali genommen wurde, nicht vollständig (vgl. S. 676).

Da auch andere gelbe Alkaloide, wie Colombo-Alkaloide und das Dehydrokorydalin aus (*Corydalis cava*) sich in vielen Punkten ähnlich wie Berberin verhalten, so sind zur sicheren Unterscheidung möglichst viele Reaktionen vorzunehmen.

Trennung von Berberin und Hydrastin siehe S. 698.

---

[1]) Behrens, l. c. 64.

[2]) Behrens, l. c. 63.

[3]) Bauer, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 52 (1913) 716.

Alkaloide der Menispermaceen.

Alkaloide der Colombowurzel (von *Jatrorrhiza palmata*). In der Colombowurzel kommen drei Alkaloide: Columbamin, Palmatin und Jatrorrhizin, vor, die dem Berberin nahe stehen und ähnliche Reaktionen geben. Sie sind in freiem Zustand nicht bekannt. Durch Versetzen ihrer weingeistigen Lösung mit Kaliumjodid erhält man die schwer löslichen Jodide.

Columbaminjodid $C_{21}H_{22}NO_5J$.

Orangefarbene, bitter schmeckende, langgestreckte Plättchen und Stäbchen, die sehr stark pleochroitisch (schwachgelb-dunkelbräunlichgelb) und doppelbrechend sind. Smp. 224°. Brechungsindices α 1,565, γ viel höher als 1,74. Unterschiede gegenüber Berberin bestehen darin, daß Jodjodkalium keinen kristallinischen Niederschlag gibt und daß das Nitrat spitzellipse Kristalle bildet, die in verdünnten Lösungen isoliert bleiben oder zu X-Formen verwachsen, während in konzentrierteren Lösungen Sternchen und Rosetten entstehen (Grutterink)[1].

Jatrorrhizinjodid $C_{20}H_{20}NO_5J + H_2O$. Rotgelbe Nadeln, die sehr stark doppelbrechend und stark pleochroitisch (gelb-dunkelgelb) sind. Smp. 208—210°. Brechungsindices α 1,56, $\gamma > 1,74$. Die Unterschiede gegenüber Berberin beruhen ebenfalls auf dem Verhalten zu Jod-Jodkalium (kein kristallinischer Niederschlag) und zu Kaliumnitrat. Das Nitrat bildet dünne, orange gefärbte, schwach dichroitische, stark doppelbrechende Prismen mit schiefer Auslöschung (Grutterink)[1].

Palmatinjodid $C_{21}H_{22}NO_6J$. Gelbe, längliche Plättchen mit sehr starkem Pleochroismus und starker Doppelbrechung. Smp. 238 bis 240°. Brechungsindices α 1,56, $\gamma > 1,74$. Jodjodkalium fällt wieder amorph. Kaliumnitrat erzeugt Kristalle, die den beim Columbamin erhaltenen ähnlich sind.

Alkaloid der Buxaceen.

Buxin $C_{19}H_{21}NO_3$. In Buxus sempervirens.

Amorphes Pulver, das bei 145—148° zusammensintert und dann etwas höher schmilzt. Sehr schwer in Wasser, auch in siedendem, löslich, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform.

---

[1]) Grutterink, l. c. (S. 675) 103 ff.

Alkaloide der Lauraceen.

Bebeerin (Pelosin, Nectandrin, Bebirin) $C_{18}H_{21}NO_3$. In der Bebirurinde (von *Nectandria Rodiei*) und der Pareirawurzel.

Amorphes Pulver, Smp. 180°, das durch Erwärmen mit Methylalkohol in glänzende Prismen, Smp. 214°, übergeht, die durch Chloroform, Aether und Aceton wieder in die amorphe Modifikation übergeführt werden. Kommt in l-, d- und r-Form vor.

Mit Alkaloidfällungsmitteln, auch Quecksilberchlorid und Ferricyankalium entstehen nur amorphe Niederschläge (Bolland)[1].

Isobebeerin $C_{18}H_{21}NO_3$. In der Pareirawurzel. Als Sulfat im käuflichen Bebeerinum sulf. crist. Kleine Nadeln (aus Pyridin durch Wasser). Smp. 297° (unter Zersetzung).

Laurotetanin $C_{19}H_{23}NO_5$. In vielen indischen Lauraceen.

Nadeln, Smp. 134°, zu Rosetten zusammengesetzt. Schwer in Wasser, Aether, Benzol, Petroläther, leicht in Weingeist, Chloroform u. dgl. löslich.

Wirkt auf Fehlingsche Lösung und Silbernitrat reduzierend. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer, beim Erwärmen in Violett übergehender Farbe. Mit Erdmanns Reagens tritt erst blaue, dann braune Färbung ein.

Das Pikrat kristallisiert in Nadeln.

Alkaloide der Papaveraceen.

1. Alkaloide des Schöllkrauts (Chelidonium majus).

Im Schöllkraut kommen mehrere Alkaloide vor, von denen Chelidonin, Chelerythrin und Sanguinarin kurz beschrieben seien.

Chelidonin $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$. Glasglänzende monokline Tafeln oder Nadeln. Smp. 135—136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. $[\alpha]_D^{20^\circ} = +150{,}6^\circ$ (1%ige Lösung in 96%igem Weingeist).

Leuchtet stark beim Zerreiben (Triboluminiszenz). Das Hydrochlorid ist schwer löslich. Kann aus schwach saurer und ammoniakalischer, aber nicht aus natronalkalischer Lösung ausgeschüttelt werden (Gadamer)[2]. Mit Erdmanns Reagens grüne, mit Furfurolschwefelsäure rotviolette Färbung. Ein Körnchen Chelidonin bewirkt in einem

---

[1]) Bolland, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Mathem.-naturw. Klasse 119, Abt. IIb. Dezember 1910.

[2]) Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie (1909) 562.

Gemisch von einem Tropfen Guajakol und 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung, bei geeigneter Bewegung rote Streifen (Battandier)[1].

Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$ (auch in *Sanguinaria canadensis* und anderen Papaveraceen).

Farblose Kristalle, die mit Kristallalkohol bei 203°, ohne ihn bei 263—264° schmelzen. Schwer löslich in Weingeist, Aether und Essigäther, leicht in Chloroform. Die Lösungen, besonders der unreinen Base, zeigen blaue Fluoreszenz. Die Salze sind gelb. Mit konzentrierter Schwefelsäure grünlichgelb, später schmutziggelb. Mit Fröhdeschem Reagens erst gelb, dann grün. Mit Vanadinschwefelsäure über Violettrot in Dunkelbordeauxrot, zuletzt braunrot.

Sanguinarin $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$ (außer im Schöllkraut typisch für das Rhizom von *Sanguinaria canadensis*, auch in anderen Papaveraceen).

Farblose, büschelig gruppierte Nadeln. Smp. 213°. Löslich in Weingeist, Aether, Chloroform u. dgl. Die Lösungen, besonders des unreinen Alkaloids, zeigen blauviolette Fluoreszenz. Die Salze sind blutrot.

Mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrotgelb, mit Erdmanns Reagens orangerot, dann unter Trübung scharlachrot. Mit Fröhdes Reagens über Dunkelbraungelb und Rotgelb in Schmutzigbraun. Mit Vanadinschwefelsäure dunkelrot, dann violett und bordeauxrot, zuletzt braun.

2. Alkaloide von Papaver somniferum (Opiumalkaloide).

Von den zahlreichen Alkaloiden des Opiums können hier nur die wichtigsten behandelt werden.

Morphin (Morphinum, Morphium)

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{14}H_4(H_6)\left\{\begin{array}{l} OH\ (3) \\ >O\ (4\ u.\ 5) \\ -OH\ (6) \\ -C_2H_4 \\ -N.CH_3 \end{array}\right. + H_2O.$$

Farblose, stark bitter schmeckende Prismen, die ihr Kristallwasser etwas über 100° abgeben und bei ca. 230° schmelzen. Löslich in 5000 (3400) Teilen Wasser von 15° und 500 Teilen siedendem, ferner bei ca. 20° in 7630 Teilen Aether (spez. Gew. 0,720), in

[1]) Battandier, Compt. rend. 1895 I, 270.

10600 Teilen wassergesättigtem Aether, 1600 Teilen Benzol, 1525 Teilen Chloroform, 537 Teilen Essigäther, 1170 Teilen Petroläther, 6396 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 781 Teilen Aceton und 300 Teilen Weingeist; ferner bei 20° in 15,4 Teilen Anilin, 5,3 Teilen Pyridin, 1,5 Teilen Piperidin und 12,5 Teilen Diäthylamin (M. Scholtz)[1].

Dank seiner Phenolgruppe löst sich Morphin außerdem in wäßrigen Alkalien und Erdalkalien, weniger in Ammoniak. Aus den Lösungen in fixen Alkalien und Erdalkalien läßt sich Morphin durch Chlorammonium ausscheiden.

Morphin dreht nach links. Drehung des Hydrochlorids

$$[\alpha]\gamma = -98{,}41^{0}$$

(für 2%ige Lösung). Morphin lähmt die Nervenzentren[2]).

Leicht oxydierbar, so in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff (zu Oxydimorphin siehe S. 709). Wirkt deshalb reduzierend. Reduziert Gold- und Silbersalze in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme; macht aus Jodsäure Jod frei und bewirkt Blaufärbung oder blauen Niederschlag in einer Lösung von Ferrichlorid + Ferricyankalium.

Die üblichen Fällungsmittel bewirken Niederschläge, Gerbsäure indes kaum. Von Nitroverbindungen sind Tetranitrophenolphthalein (1 : 11000—12000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 40000—45000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 300—350). Mit Trinitrokresol, Trinitrothymol und Trinitrophlorogluzin entstehen in 24 Stunden schön ausgebildete Kristalle.

Sehr empfindliche Fällungsmittel in schwach salzsaurer Lösung sind Jodjodkalium (1 : 24000), Phosphormolybdän- uud -wolframsäure (1 : 20000), Kaliumwismutjodid (1 : 16000). Goldchlorid (1 : 4200) ist wesentlich empfindlicher als Platinchlorid (1 : 200).

Reaktionen:

1. Als Vorproben können die Reduktionsreaktionen (siehe oben) dienen.

2. Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos. Erwärmt man die Lösung ½ Stunde auf dem Wasserbad oder erhitzt man auf freiem Feuer bis zum Auftreten weißer Dämpfe, dann bewirkt Zusatz von Kaliumnitrat oder Salpetersäure zu der erkalteten bräunlichen oder

---

[1]) M. Scholtz, l. c. (S. 672 Anm. 2).

[2]) Morphin ruft bei weißen Mäusen, denen es subkutan injiziert wird, eine charakteristische S-förmige Krümmung des Schwanzes hervor. (Untere Grenze der maximalen Reaktion 0,01 mg.) Die Reaktion ist nicht absolut spezifisch, kann aber als Vorprobe benutzt werden. (O. Hermann, Biochem. Zeitschr. **39** [1912] 216.)

rötlichen Flüssigkeit Auftreten einer rotvioletten, bald in Blut- oder Gelbrot übergehenden Färbung (Husemann)[1]).

3. Konzentrierte Salpetersäure: Blutrote, allmählich gelb werdende Färbung.

4. Formaldehydschwefelsäure (siehe S. 680 Anm. 1): Ueber Purpurrot und Violett blau (Marquis)[2]); Glyoxalschwefelsäure (siehe Reagentien): Rot.

5. Eine Spur von Eisenchlorid bewirkt in der neutralen Lösung Blaufärbung. Wenig empfindlich.

6. Die Lösung von Morphin in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Wismutsubnitrat schwarzbraun, nach Verdünnen mit Wasser rot.

7. Fröhdes Reagens: Sofort schön violett, später blau. Nur die Violettfärbung ist charakteristisch.

8. Man führt das Morphin in Apomorphin über, indem man mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Dampfbad bis zur Vertreibung der Salzsäure und dann noch 1/4 Stunde erhitzt. Den so erhaltenen roten Sirup löst man in wenig Wasser, neutralisiert mit Bicarbonat und setzt dann Jodtinktur unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich grün und gibt an Aether einen purpurroten Farbstoff ab (Pellagri)[3]).

9. Erwärmt man mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure in einem Schälchen auf dem Wasserbad (oder besser in einem Reagenzglas, das man ins Wasserbad bringt), so entsteht eine Blaufärbung, die rasch in Smaragdgrün übergeht; nach längerem Stehen dunkelgrün. Bei sehr geringen Mengen von Morphin und gleichzeitiger Gegenwart kleiner Mengen Wasser bleibt die Flüssigkeit blau.

10. Spuren von Morphin geben mit einer Lösung von Natriumnitrit eine Gelbfärbung, die auf Zusatz von Natronlauge orange wird (Wieland und Kappelmeier)[4]). Setzt man mit dem Natriumnitrit Säure hinzu, dann färbt sich nach dem Zusatz von konzentrierter wäßriger Kalilauge die alkalisch gewordene Flüssigkeit je nach der Konzentration blaß rosa bis tief rubinrot. Die Färbung verschwindet mit Säuren und kommt durch Alkalien wieder.

11. 10 ccm Morphinlösung versetzt man der Reihe nach mit 1 ccm 5—12%igem H_2O_2, 1 ccm Ammoniak und einem Tropfen einer

---

[1]) Husemann, Ann. Chem. **128** (1863) 305.

[2]) Marquis, l. c. (S. 680 Anm. 1).

[3]) Pellagri, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **10** (1877) 1384.

[4]) Wieland u. Kappelmeier, Ann. Chem. **382** (1911) 306.

Kupfersulfatlösung (1—4%ig je nach der Morphinmenge). Bei kräftigem Schütteln vor und nach dem Zusatz des Kupfersalzes tritt rosa- bis intensiv rote Färbung auf. Empfindlichkeit 0,03 g Morphin im Liter. Negativ mit Codein, Thebain, Narkotin, Narcein, Papaverin (Denigès)[1]).

12. Kocht man 0,1 ccm Methylglyoxalreagens, 5—10 mg Alkaloid in 1 ccm Essigsäure auf, fügt 2 ccm Schwefelsäure zu und mischt unter Schütteln, so tritt gelbe, beim Kochen violette Farbe auf (Denigès)[2]).

Mikrochemie:

1. Brechungsindices 1,63 und 1,62 (Kley)[3]).

2. Aus alkalischer Lösung durch Ammoncarbonat ausgeschieden, bildet Morphin rechteckige Täfelchen, gegitterte Gebilde oder Kristallskelette (Behrens).

3. In schwach essigsaurer Lösung bewirkt Jodjodkalium (oder Kaliumjodid + Kaliumnitrit oder Kaliumjodid + H_2O_2) Bildung des Perjodids, das zunächst pulverig ausfällt und später kristallinisch wird, besonders wenn man leicht erwärmt oder kleine Zusätze von Essigsäure und Weingeist macht: Blut- bis bräunlichrote (sehr dünn gelbrote) flache Prismen mit schiefer Endfläche (55^0), negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung (im Habitus den Kristallen des Silberchromats ähnlich) (Behrens)[4]).

4. Auf Zusatz von Merkurichlorid und Kaliumbromid entsteht eine starke, bräunlich durchscheinende Trübung und in dieser bald feinfaserige Pinsel und zierlich verzweigte Rosetten (Behrens). Aehnlich mit Cäsium-Cadmiumjodid (Kerbosch)[5]).

Nachweis des Morphins neben anderen Verbindungen.

Der Nachweis des Morphins wird dadurch sehr erleichtert, daß es aus saurer und aus stark natronlauge-alkalischer Lösung nicht ausgeschüttelt werden kann (selbst Chloroform nimmt aus letzterer nur Spuren auf), so daß man Verunreinigungen meist völlig durch vorhergehendes Ausschütteln aus saurer und alkalischer Lösung entfernen kann. Nach Zusatz von Chlorammonium oder durch Ansäuern mit Salzsäure und nachträglichen vorsichtigen Zusatz von Ammoniak schüttelt man das Morphin am besten mit Chloroform aus.

---

[1]) Denigès, Compt. rend. **151**, 1062.

[2]) Denigès, Bull. Soc. Pharm. Bord. **51** (1911) 299; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 665.

[3]) Kley, l. c.

[4]) Behrens, l. c., S. 75 ff.

[5]) Kerbosch, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 536.

Ist eine Reinigung des so erhaltenen Rückstandes nötig, so verfährt man nach Rußwurm[1]) folgendermaßen: Man löst in heißem Amylalkohol auf und durchschüttelt diesen mit heißem schwefelsauren Wasser. Man trennt dieses, das jetzt das Morphin enthält, vom Amylalkohol, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus.

Den Rückstand wird man zunächst mit der sehr empfindlichen Marquisschen Reaktion (4) prüfen, dann etwa mit Fröhdes Reagens (7) und weiter noch besonders die Reaktionen von Pellagri (8) und Husemann (2) heranziehen.

Erschwert wird der einwandfreie Nachweis des Morphins dadurch, daß manche seiner Derivate gleiche oder ähnliche Reaktionen geben, weiter dadurch, daß es im Organismus umgewandelt wird, d. h. zum Teil in eine Form übergeht, aus der erst durch Erwärmen mit Salzsäure Morphin regeneriert wird. Näheres darüber siehe in Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie (1909), S. 552. Auch mit der Umwandlung des Morphins in Oxydimorphin ist zu rechnen.

Trennung von Codein siehe S. 713.

Derivate des Morphins.

Oxydimorphin (Pseudomorphin) $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$. Oxydationsprodukt des Morphins, auch im Opium gefunden. Kristallinisches, weißes, geschmackloses Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Nahezu unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Lösungen der Salze drehen nach links. Die Reaktionen sind vielfach die des Morphins. Unterschiede gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor (siehe S. 710).

Morphosan (Morphinbrommethylat)

$$C_{18}H_{22}NO_3Br + H_2O = C_{17}H_{19}NO_3 \,.\, CH_3Br + H_2O.$$

Farblose Nadeln. Smp. 265—266°. Löslich in 20 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich.

Reaktionen: 1. Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Salpetersäure orange.

2. Formaldehyd-Schwefelsäure: Violett, dann dunkel, fast schwarz, zuletzt grün.

3. Fröhdes Reagens: Vorübergehend grünlich, dann violett.

---

[1]) Rußwurm, nach Gadamer, l. c. (siehe S. 704 Anm 2), S. 551.

Unterschiede zwischen Morphin und Oxydimorphin.

	Morphin	Oxydimorphin
Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz eines Körnchens Rohrzucker	Rosa	Grün
Eisenchlorid zur neutralen Lösung	Blau	Blauschwarz, dann rasch braun
Formaldehydschwefelsäure	Violett und blau	Blutrot
Fröhdes Reagens	Violett	Grünlicher Rand, dann schmutziggrün
Zuerst 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure kalt,	Farblos	Gelblich
dann gelinde erwärmt	Rosa	Grün
Dann Zusatz von 10 Tropfen Wasser und einem Oxydationsmittel (Nitrit, Hypochlorit, Salpetersäure)	Rot	Violett
Glyoxalreagens Denigès (siehe Reagentien)	Rot	Kräftiggrün, dann dunkelgelb
Methylglyoxalreagens Denigès (siehe S. 366, Anm. 4)	Gelb, beim Kochen violett	Zunächst hellblau, beim Erhitzen dunkelblau, mit Absorptionsstreifen im Rot

4. Eisenchlorid: Blaugrün.

5. Arsensäure-Schwefelsäure (in Dampfbadwärme): Ueber Blau und Grün in Schmutzigbraun.

6. Husemannsche Reaktion (siehe S. 706; 2) positiv, Pellagrische negativ.

Codein $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{17}NO . OH . OCH_3$. Bestandteil des Opiums.

Rhombische Oktaeder + 1 Mol. Kristallwasser (aus wasserhaltigen Lösungsmitteln), wasserfrei in Nadeln. Smp. 155°. Löslich in ca. 100 Teilen kaltem und 15 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist, Chloroform, Benzol, in 25 Teilen Aether, fast unlöslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, schmeckt bitter und dreht nach links. $[\alpha]_\gamma = -137,75°$ (in 80%igem Weingeist). Wirkt in kleinen Mengen narkotisch, in größeren tetanisch.

Von den Alkaloidfällungsmitteln sind Gerbsäure (1 : 150 in saurer Lösung) und Platinchlorid (1 : 275 ebenso) wenig empfindlich, Tetranitrophenolphthalein (1 : 1100—1200) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 24000—25000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 600—700).

Sehr empfindlich sind in der phosphorsauren Lösung Jodjodkalium (1 : 100000), Kaliumwismutjodid (1 : 60000), Phosphormolybdänsäure (1 : 50000), Phosphorwolframsäure (1 : 50000).

Durch Rhodankalium werden aus Lösungen des Codeins (bei 1:600 erst nach 24—48 Stunden) Kristalle der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3 . HCNS + {}^1/_2 H_2O$ abgeschieden. (Unterschied gegenüber Morphin, das selbst aus 4 %igen Lösungen des Hydrochlorids nicht gefällt wird) (Plugge)[1].

Die Reaktionen des Codeins sind zum Teil mit denen des Morphins identisch oder ihnen sehr ähnlich. Unterschiede gegenüber den Morphinreaktionen sind vor allem dadurch bedingt, daß das Phenolhydroxyl des Morphins im Codein durch Methyl besetzt ist. Deshalb reduziert Codein Jodsäure, sowie Ferricyankalium-Eisenchlorid nicht und gibt auch mit Eisenchlorid keine Färbung.

Reaktionen: 1. Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos, bei gelindem Erwärmen tritt bläulichviolette Färbung auf.

2. Salpetersäure (25 %ig) löst mit gelber in Rot übergehender Farbe.

3. Erwärmt man mit Schwefelsäure auf 150° und setzt nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so tritt blutrote Färbung auf (Reaktion des Apomorphins).

4. Erwärmt man Codein mit eisenhaltiger Schwefelsäure (1 Tropfen Eisenchloridlösung auf 100 g Schwefelsäure), so wird die Lösung blau. Ein Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure nach dem Erkalten bewirkt blutrote Färbung (Hesse, Lindo)[2].

5. Erwärmen mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure bewirk dunkelblaue Färbung, die auf Zusatz konzentrierter Salzsäure in Purpurrot umschlägt (Rosenthaler und Türk)[3].

6. Fröhdes Reagens: Gelblich, dann grün, zuletzt blau.

7. Formaldehyd-Schwefelsäure: Blauviolett.

8. Pellagrische Reaktion (siehe S. 707; 8) positiv.

9. Man erwärmt die mit ein wenig Rohrzuckerlösung versetzte Lösung des Codeins in konzentrierter Schwefelsäure gelinde: Purpurrot (Schneider)[4]. Nach R. Mauch[5]) führt man die Reaktion folgender-

---

[1]) Plugge, Arch. d. Pharm. **225** (1887) 348.

[2]) Lindo, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **11** (1878) 997.

[3]) Rosenthaler u. Türk, Apotheker-Ztg. **19** (1904) 186.

[4]) Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] **6** (1872) 455.

[5]) Mauch, Ueber physikalisch-chem. Eigensch. des Chloralhydrats (Straßburg i. E. 1898) S. 30.

maßen aus: 5 Tropfen der Lösung des Codeins in 60%igem Chloralhydrat werden in einem Reagenzglas mit einem Tropfen Zuckersirup gut gemischt und mit dem 2—3fachen Volum konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Es entsteht, bei größerer Konzentration sofort, eine karminrote Zone, die sehr haltbar ist. Schüttelt man die Flüssigkeit, so färbt sich die ganze Flüssigkeit vorübergehend rot.

10. Mit Denigès Glyoxalschwefelsäure (siehe Reagentien) violett, mit desselben Methylglyoxalreagens (siehe S. 366 Anm. 4) zunächst hellblau, beim Erhitzen dunkelblau mit Absorptionsstreifen im Rot.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,66 und 1,56 (Kley).

2. Mit Jodjodkalium (oder aus essigsaurer Lösung durch Kaliumjodid + Kaliumnitrit oder H_2O_2) rötlichgelbe bis rotbraune Rauten, Sechsecke und Dreiecke, oft in radialen Aggregaten mit starkem Dichroismus (hellgelb-rotbraun). Tritt bei kleinen Mengen Codein nicht immer ein, am besten dann, wenn man nach Zusatz von etwa 20% Weingeist gelinde erwärmt und H_2O_2 in kleinen Anteilen zusetzt (Behrens).

3. In salzsaurer Lösung des Codeins erscheint durch Merkurichlorid ein feinpulveriger Niederschlag, der sich in rhombische Kristalle und Kristallsterne umwandelt (Behrens). Hatte man vorher Kaliumbromid zugesetzt, so entsteht in noch verdünnteren Lösungen schwärzliche Trübung, die beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure sich löst. Beim Erkalten scheiden sich stark lichtbrechende Kriställchen aus, die denen des Chloromerkurats ähnlich sind. Oft sind sie auffallend symmetrisch gekrümmt, undurchsichtig, in durchgehendem Licht schwarz.

4. Cäsium-Kadmiumjodid bringt in schwach schwefelsaurer Lösung flockigen Niederschlag hervor, der bei vorsichtigem Erwärmen sich löst. Beim Abkühlen erscheinen Kristalle, die denen des Bromomerkurats ähnlich sind (Kerbosch)[1].

Nachweis des Codeins neben anderen Verbindungen.

Im Gang der Stas-Ottoschen Methode läßt sich Codein aus alkalischer Lösung ausschütteln. Man wird dann zuerst etwa die sehr empfindliche Reaktion mit Formaldehyd-Schwefelsäure (7) und bei deren positivem Ausfall zunächst die mit eisenhaltiger Schwefelsäure (4) anstellen.

---

[1]) Kerbosch, Arch. d. Pharm. 248 (1910) 543.

Trennung des Codeins von Morphin (Plugge)[1].

Bei sehr geringen Mengen der beiden Alkaloide macht man die saure Flüssigkeit ammoniakalisch und schüttelt nach einiger Zeit mit absolutem Chloroform aus, das nur das Codein aufnimmt. Die nach der Entfernung des Codeins verbleibende Flüssigkeit säuert man an, erwärmt auf 50—60°, macht wieder ammoniakalisch und schüttelt das Morphin mit erwärmtem Amylalkohol aus.

Trennung im Stas-Ottoschen Gang siehe S. 676 u. 708. Vgl. außerdem S. 729.

Derivate des Codeins.

Paracodin (Dihydrocodein) $C_{18}H_{23}NO_3$ (Hydrierungsprodukt des Codeins). Nadeln (aus Weingeist). Smp. 65°. Löslich in Wasser, kann daraus durch Salz oder Alkalien ausgesalzen werden; auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslich.

Mit roher Schwefelsäure: In der Kälte farblos, beim starken Erhitzen grünlich.

Formaldehyd-Schwefelsäure: Violett, dann blau.

Fröhdes Reagens: Grün.

Arsensäurehaltige Schwefelsäure: Bei leichtem Erwärmen keine Färbung.

Eucodin (Codeinmethylbromid)

$$C_{19}H_{24}NO_3Br = C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Br.$$

Kristallpulver oder (aus heißem Wasser) sechsseitige glänzende Prismen. Smp. 261°.

Leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist, unlöslich in Aether und Chloroform. Fällt in 1%iger Lösung mit Pikrinsäure oder Chromsäure, in 0,01%iger durch Goldchlorid.

Die Reaktionen sind teilweise mit denen des Codeins identisch. Abweichungen besonders bei folgenden:

1. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Eucodin unter Aufbrausen (HBr) und Gelbfärbung. Auf Zusatz von ein wenig Eisenchlorid (und eventuell Erwärmen) färbt sich die Mischung blaugrün.

2. Fröhdes Reagens gelbgrün, beim Erwärmen braunrot.

3. Eucodin (in Substanz) in Formaldehyd-Schwefelsäure gelöst, gibt Braunfärbung, die später blauschwarz und grün wird; mit Eucodin in wäßriger Lösung tritt sofort Violettfärbung ein.

4. Pellagrische Reaktion negativ.

[1]) Plugge, Arch. d. Pharm. **225** (1888) 349.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Eucodin läßt sich als Salz einer quaternären Base im Stas-Ottoschen Gang nicht ausschütteln (vgl. S. 676). Isolierung nach Wörner (siehe Riedels Berichte 1905, S. 27): Aus Harn fällt man direkt mit Mayers Reagens. Die zerkleinerten Organe erschöpft man mit Alkohol, filtriert und verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtriert und nach dem Ansäuern mit wenig verdünnter Salzsäure mit Mayers Reagens gefällt. Die Fällung wird filtriert, ausgewaschen, in Wasser verteilt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit H_2S zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber befreit man durch Erhitzen von H_2S, macht, eventuell nach vorhergehender Konzentration, sodaalkalisch und schüttelt das Alkaloid heiß mit Amyl- oder Isobutylalkohol aus. Ist der Rückstand, der nach dem Verdunsten der Alkohole bleibt, noch verunreinigt, so reinigt man ihn durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig Wasser.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$ =

```
                 H
                 C
            HC//   \COH
             |      ||
            C        COH
          /   \\    /
      H2C        C
       |         |
       C         C
     /H  \     /   \\
 CH3N      C        CH
   |       ||       |
  H2C      C        CH
     \   /   \    /
       C       C
       H2      H
```

In reinem Zustand weißes, meist aber mehr oder weniger grünliches Pulver, dessen Lösungen sich durch Oxydation bald grün färben. Löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, wenig in Wasser. Löslich in überschüssigem Alkali. Die durch Oxydation grün gewordene Substanz löst sich in Aether oder Benzol mit purpurvioletter, in Chloroform mit blauvioletter Farbe.

Apomorphinhydrochlorid, $C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$. Weiße oder meist grünliche Blättchen; löslich in 50 Teilen Wasser von 15 ^{0} und 40 Teilen 90 %igem Weingeist, nahezu unlöslich in Aether oder Chloroform.

Apomorphin wirkt nicht narkotisch wie Morphin, sondern brechenerregend.

Die Alkaloidfällungsmittel geben meist amorphe Niederschläge (Jodjodkalium 1 : 10000, Kaliumwismutjodid 1 : 20000, Kaliumquecksilberjodid 1 : 1200, Platinchlorid 1 : 100).

Wirkt stark reduzierend und gibt unter anderem die bei Morphin (siehe S. 706) erwähnten Reduktionsreaktionen.

Reaktionen:

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne besondere Färbung; die Lösung wird auf Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure vorübergehend violett, dann blutrot, zuletzt gelbrot (Husemann)[1].

2. Konzentrierte Salpetersäure: Violettrot, dann rotbraun.

3. Formaldehyd-Schwefelsäure: Erst violett, dann grünlichblau, zuletzt grün.

4. Eisenchlorid (1 Tropfen 1 : 100) färbt noch eine stark verdünnte (1 : 10000) Lösung des Hydrochlorids blau.

5. Fröhdes Reagens: Grünlich, bei oxydiertem Apomorphin violett.

6. Versetzt man die neutrale oder schwach mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung mit weingeistiger Jodtinktur, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün; schüttelt man mit Aether aus, so gibt die grünbleibende Flüssigkeit an diesen einen purpurroten Farbstoff ab (Pellagri)[2].

7. Mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure erwärmt: Grün.

8. 1 ccm der etwa 1 %igen Lösung des Apomorphinhydrochlorids wird mit 4 Tropfen 0,3 %iger Kaliumbichromatlösung $^1/_2$—1 Minute geschüttelt, bis die Lösung tief dunkelgrün; alsdann wird mit 10 ccm Essigäther kräftig durchgeschüttelt. Die Essigätherschicht wird deutlich und bleibend violett. Aus einer Pipette gibt man jetzt 5 Tropfen einer 1 %igen Zinnchlorürlösung[3]) hinzu und schüttelt einmal durch: Die Essigätherschicht färbt sich grün, auf folgenden Zusatz von Bichromat wieder violett (Wangerin)[4].

9. Eine Lösung von je 0,3 g Uranacetat und Natriumacetat in 100 ccm Wasser erzeugt in Apomorphinlösung einen braunen Niederschlag, der sich in Säure unter Entfärbung löst, mit Alkali wieder erscheint (Wangerin)[5].

---

[1]) Husemann, l. c. (S. 707 Anm. 1).

[2]) Pellagri, l. c. (S. 707 Anm. 3).

[3]) 1 g Zinnchlorür, 50 ccm Wasser, 50 ccm 25 %ige Salzsäure.

[4]) Wangerin, Pharm. Ztg. 47 (1902) 739.

[5]) Wangerin, Pharm. Ztg. 47 (1902) 588.

10. Mit Denigès Glyoxalschwefelsäure (siehe Reagentien) rot, mit desselben Methylglyoxylreagens (siehe S. 366 Anm. 4) gelb, beim Kochen violett.

Mikrochemie: 1. Mit konzentrierter Salzsäure farblose Prismen, einzeln oder zu Kreuzen verwachsen, 100 μ Länge, 10 μ Breite; ziemlich starke Polarisation, gerade Auslöschung.

2. Brombromkalium: Feine rotbraune, sternartig angeordnete Nadeln, 40 μ Länge, 1 μ Breite (Bolland).

Nachweis des Apomorphins neben anderen Verbindungen.

Apomorphin geht zwar beim Stas-Ottoschen Verfahren erst aus ammoniakalischer Lösung in den Aether über; die vorhergehenden Aetherauszüge weisen jedoch schon rote oder violette Färbungen auf, wodurch man auf Apomorphin aufmerksam wird.

Vom Morphin ist Apomorphin leicht dadurch zu unterscheiden, daß es die Pellagrische und die Husemannsche Reaktion ohne Vorbehandlung mit Säuren (siehe S. 706; 2 u. 708; 8) gibt. Auch die Wangerinschen Reaktionen sind charakteristisch.

Eine annähernde Trennung vom Morphin ist dadurch zu bewirken, daß man im Lauf der Stas-Ottoschen Methode die ammoniakalische Lösung erst mit Aether ausschüttelt, der das Apomorphin und Spuren von Morphin aufnimmt. Die Hauptmasse des letzteren erhält man durch nachfolgendes Ausziehen mit Chloroform.

Euporphin (Methylapomorphiniumbromid)

$$C_{18}H_{20}O_2NBr = C_{17}H_{17}O_2N \,.\, CH_3Br.$$

Weiße bis grauweiße, schwach glänzende Nädelchen. Smp. 156 bis 158°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Verhält sich gegen Reagenzien im allgemeinen wie Apomorphin. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, gibt mit Eisenchlorid blaue, dann violette Färbung und wird durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure rot. Unterschiede von Morphin und Euporphin nach Zernik[1]) in folgender Tabelle (siehe S. 717).

β-***Chloromorphid*** $C_{17}H_{18}NO_2Cl$. Gelegentlich Verunreinigung des Apomorphinhydrochlorids. Smp. 188°. $[\alpha]_D^{15} = -5^0$ (in Methylalkohol). Mit Schwefelsäure entsteht das schön kristallisierende $C_{17}H_{18}O_5NClS$ (Unterschied von α-Chloromorphid). Ist zum Unterschied von Apomorphin in 5 %iger Salzsäure leicht löslich.

---

[1]) Zernik, Arb. a. d. pharm. Instit. d. Univ. Berlin 2 (1903) 197.

Unterschiede von Apomorphin und Euporphin (Zernik).

	Apomorphin	Euporphin
Natriumbicarbonatlösung	Erzeugt in der Lösung einen weißen Niederschlag, der an der Luft bald grün wird und sich dann in Aether mit purpurvioletter, in Chloroform mit blauvioletter Farbe löst	Ist ohne Einfluß
Die schwach angesäuerte Lösung wird mit Natriumbicarbonat übersättigt und alsdann 1—3 Tropfen verdünnter alkoholischer Jodlösung zugegeben (Pellagri)	Die Lösung färbt sich blau bis smaragdgrün; schüttelt man mit Aether, so nimmt dieser eine violette Farbe an	Die Lösung färbt sich braungelb. Aether bleibt beim Schütteln damit farblos
0,01 g Substanz werden in 2 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm konzentrierter Natriumnitritlösung versetzt und schließlich unter Umschütteln noch 5 Tropfen Eisessig zugegeben	Es entsteht zunächst ein dicker weißer Niederschlag, auf Zusatz von Säure färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blutrot, alsdann scheiden sich an ihrer Oberfläche rostfarbige Flocken aus, die sich in überschüssiger Säure mit brauner Farbe lösen	Es entsteht zunächst eine weiße Trübung, auf Zusatz der Säure eine vorübergehende blutrote Färbung, alsdann ein dicker orangegelber Niederschlag, der sich im Ueberschuß der Säure mit orangegelber Farbe löst

Nachweis von β-Chloromorphid in Apomorphinhydrochlorid (G. Frerichs)[1].

Man übergießt 0,1 g Apomorphinhydrochlorid auf einem kleinen trockenen Filter mit einer Mischung aus 1 Teil Salzsäure und 4 Teilen Wasser. Das Filtrat gibt mit Kaliumquecksilberjodid einen Niederschlag, wenn β-Chloromorphid zugegen ist (bei reinem Apomorphinhydrochlorid höchstens opalisierende Trübung.

Dionin (Aethylmorphinhydrochlorid)

$$C_{19}H_{23}NO_3HCl + 2H_2O = C_{17}H_{17}NO(OH)O . C_2H_5 . HCl + 2H_2O.$$

Das Hydrochlorid ist ein weißes mikrokristallinisches Pulver. Beginnt bei 110° zu schmelzen, durchsichtig bei 120°. Löslich in 11,5 Teilen Wasser und 26 Teilen Weingeist bei 15°.

Die freie Base erweicht bei 88°, wird durchsichtig bei 90—91°, flüssig bei 110—115°. Löslich in 480 Teilen Wasser, 75 Teilen Aether, 1,5 Teilen Weingeist bei 25°, unlöslich in Aether und Chloro-

[1]) Frerichs, Apotheker-Ztg. **24** (1909), 928; über einen anderen Nachweis siehe Pharm. Ztg. **55** (1910) 577.

form. Reduziert, analog dem Codein, Jodsäure und Ferricyankalium + Ferrichlorid nicht. Die durch Natronlauge ausgefällte Base löst sich in deren Ueberschuß nicht.

Reaktionen: 1. Die Lösung von 0,1 g Dionin in 1 ccm Wasser gibt mit 1—2 Tropfen Ammoniak (spez. Gew. 0,910) einen weißen Niederschlag, der durch weiteren Zusatz von 10—15 Tropfen Ammoniak nicht gelöst wird (Unterschied von Codein, das gelöst wird).

2. 2 ccm 1%iger Dioninlösung geben auf Zusatz von 10 Tropfen Jodjodkaliumlösung einen Niederschlag, der beim Schütteln flockig und braunorange wird und teilweise an die Oberfläche steigt. (Unterschied von Codein, das dabei einen dunkelbraunroten, am Boden bleibenden Niederschlag gibt) (Rodionow)[1]).

3. Mit Fröhdeschem Reagens grüne, mit Formaldehyd-Schwefelsäure violette Färbung.

4. Erwärmen mit eisenhaltiger Schwefelsäure (siehe S. 711; 4) bewirkt blaue, mit arsensäurehaltiger blaugrüne Färbung.

5. Mit Denigès Glyoxalschwefelsäure (s. Reagentien) blau, mit desselben Methylglyoxalreagens (siehe S. 366, Anm. 4) hellblau, beim Erhitzen dunkelblau mit Absorptionsstreifen im Rot.

Peronin (Benzylmorphinhydrochlorid)

$$C_{24}H_{25}O_3N \, . \, HCl = C_{17}H_{17}NO(OH)O \, . \, CH_2C_6H_5 \, . \, HCl.$$

Farblose Nädelchen, löslich in 13 Teilen Wasser, schwer in Weingeist. Die freie Base, Prismen oder Tafeln; Smp. 131—132°, wenn vorher bei 100° getrocknet, kaum löslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl.)

Reaktionen: 1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure orangefarben.

2. Formaldehyd-Schwefelsäure violett; Fröhdes Reagens erst violett, dann grünbraun.

3. Erwärmen mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure bedingt rote, mit eisenhaltiger rötliche Färbung.

4. Hexamethylentetramin-Schwefelsäure: Rosa.

Heroin (Diacetylmorphin)

$$C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}NO \, . \, (O \, . \, CH_3CO)_2.$$

Prismen. Smp. 171—173°. Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist und Chloroform, weniger gut in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Wird aus diesen Lösungen durch Alkalien abgeschieden; im Ueberschuß von Ammoniak

---

[1]) Rodionow, nach Pharm. Ztg. **50** (1905) 561.

und Aetzalkali löslich. Die Acetylgruppen sind leicht abzuspalten, deshalb auch Essigätherreaktion positiv.

Von den Alkaloidfällungsmitteln fällen unter anderem die Nitrophenole, aber amorph. Tetranitrophenolphthalein (1 : 2500—3000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 25000—30000) sind empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 1900—2000).

Reaktionen: 1. Da die Acetylgruppe leicht abgespalten wird, so gibt das Heroin die meisten Reaktionen des Morphins. Negativ verlaufen sofort nur diejenigen Reaktionen, die bei Morphin durch das freie Phenol-OH bedingt sind, so die Reduktionsreaktionen und die Blaufärbung mit Eisenchlorid.

2. Wird eine Spur Heroin auf einem Uhrglas oder einer Porzellanschale mit einigen Tropfen 65 %iger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 versetzt, so löst es sich alsbald mit gelber Farbe; nach einiger Zeit, sofort bei gelindem Erwärmen tritt eine Grünblaufärbung auf (Zernik)[1].

3. Mit Denigès Glyoxalschwefelsäure (siehe Reagentien) rot, mit desselben Methylglyoxylreagens (siehe S. 366, Anm. 4) gelb, beim Kochen violett.

Trennung von anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird man Heroin (insoweit es unverändert vorhanden ist) aus alkalischer Lösung durch Chloroform oder Aether erhalten.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ =

```
                    COCH3
                HC/    \COCH3
                  |     |
                HC\    /C—CO
                    C       |
                    |       |
                   HC———————O  .
                    |
         CH3O.C    CH
          /O.C/ \C/ \N.CH3
   CH2<     |    ||   |
          \O.C\ /C\ /CH2
             CH   CH2
```

Farb- und geschmacklose Nadeln (aus Weingeist oder Aether). Smp. 176°. Unlöslich in kaltem, auch in heißem Wasser nur wenig löslich. Löslich in 170 Teilen Aether, leichter in Weingeist und Chloroform, 10000 Teilen Wasser (15°), 23,8 Teilen Aceton (15°), 31 Teilen Essigäther, 22 Teilen Benzol. Ferner in 25 Teilen Anilin, 2,3 Teilen Pyridin, 1,7 Teilen Piperidin, 0,4 Teilen Diäthylamin

[1]) Zernik, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. 13 (1903) 67.

(Scholtz)[1]). In Alkalien nur bei Erwärmen löslich (Aufspaltung einer Laktonbindung). Die Lösungen in neutralen Lösungsmitteln reagieren neutral.

Die freie Base dreht nach links $[\alpha]_\gamma = -207{,}35^0$ (in Chloroform), die Salze drehen nach rechts.

Beträchtlich weniger giftig als Morphin, in der Wirkung ähnlich.

Sehr schwache Base. Aus der Lösung des Hydrochlorids (noch 1 : 40000) scheidet Natriumacetat die freie Base aus (Plugge)[2]).

Durch Hydrolyse (Erhitzen mit Wasser auf 140°, verdünnte Schwefelsäure, Barytwasser) zerfällt Narcotin in Opiansäure und Hydrocotarnin:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrocotarnin.}}{C_{12}H_{15}NO_3}$$

Oxydative Spaltung (Behandlung mit Salpetersäure) führt zu Opiansäure und Cotarnin:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + O + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

Von Fällungsmitteln sind (in schwach salzsaurer Lösung) Kaliumquecksilberjodid (1:50000) und Jodjodkalium (1 : 50000) sehr empfindlich. Kaliumpermanganat fällt einen pfirsichblütenroten Niederschlag, der aber rasch zersetzt wird. Rhodankalium fällt amorphen Niederschlag (Unterschied von Morphin nach E. Springer)[3]).

Narcotin gibt infolge seiner dem Hydrastin ähnlichen Konstitution besonders durch die Gegenwart des Opiansäurerestes zum Teil dieselben Reaktionen wie Hydrastin (siehe darüber S. 697).

Reaktionen: 1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist zunächst grüngelb, dann gelbrot und zuletzt (nach einigen Tagen) himbeerrot. Erhitzt man die Lösung über kleiner Flamme, so wird sie zunächst orange, dann rot, vom Rande her bilden sich dann weiter blauviolette Streifen und schließlich, wenn die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, färbt sich die Flüssigkeit schmutzigviolett. Schöner treten dieselben Reaktionen auf, wenn man zunächst verdünnte Schwefelsäure nimmt (Dragendorff)[4]).

Setzt man der violett gewordenen Flüssigkeit genügend weingeistige Kalilauge hinzu, so tritt orangerote Färbung auf, die auf Zusatz von Wasser gelb wird (Arnold)[5]).

---

[1]) Scholtz, l. c. (siehe S. 672, Anm. 2).

[2]) Plugge, Arch. d. Pharm. **224** (1886) 1004.

[3]) Springer, l. c. (S. 678 Anm. 1), S. 97.

[4]) Dragendorff, l. c. (S. 690 Anm. 2), S. 248.

[5]) Arnold, Arch. d. Pharm. **220** (1882) 563.

2. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird, sofort mit Kaliumnitrat versetzt, braunrot.

3. Mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure (und ähnlichen oxydierend wirkenden Mitteln) findet beim Erwärmen intensive Rotfärbung statt.

4. Mit Meckes Reagens grünlich-stahlblau, später kirschrot. Erhitzt man, so tritt sofort letztere Färbung auf.

5. Mischt man Narcotin mit 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 1—2 Tropfen 1 %iger Rohrzuckerlösung, so färbt sich, wenn man auf dem Wasserbad erhitzt, die grünlichgelbe Lösung erst gelb, dann braun, braunviolett und schließlich intensiv blauviolett. Beim Stehen wird diese Färbung intensiver und erhält sich mehrere Stunden. Verwendet man statt Rohrzucker eine wäßrige Furfurollösung, so tritt nach dem Erwärmen zuletzt eine tief dunkelblaue Färbung auf, die beim Stehen allmählich in Grün übergeht (Wangerin)[1].

Mikrochemie: Die Kristalle (z. B. durch Natriumacetat, siehe oben, abgeschieden) bilden Prismen, die sternförmig verwachsen können. Sie zeigen starke negative Doppelbrechung und gerade Auslöschung (Behrens). Brechungsindices 1,69 und 1,50 (Kley) (1,525 nach Kerbosch).

Trennung des Narcotins von anderen Verbindungen.

In der Stas-Ottoschen Methode wird das Narcotin schon aus saurer Lösung durch Chloroform, weniger gut durch Aether extrahiert.

Trennung von Papaverin und Narcotin siehe S. 728 u. 730.

Narcophin (Morphin-Narcotinmekonat)[2].

$C_{46}H_{46}N_2O_{17} + 4H_2O = C_{22}H_{23}NO_7 . C_{17}H_{19}NO_3 . C_7H_4O_7 + 4H_2O.$

Löst sich in der gleichen Menge Wasser zu sirupartiger Flüssigkeit, mit mehr Wasser tritt Trübung und später Wiederauflösung ein. Löslich in 25 Teilen Weingeist und 12 Teilen Wasser (20°). Gibt die Identitätsreaktionen der Komponenten.

Cotarnin (als Hydrochlorid Stypticin)

```
                          CH  CH2
                        /\ C /\
              /OC     |    ||   |CH2
C12H15NO4 = CH2<      |    ||   |
              \OC     |    ||   |N<CH3
                        \/ C \/    OH
                        C    CH
                        |
                        O.CH3.
```

Produkt der oxydativen Spaltung des Narcotins.

[1] Wangerin, Pharm. Ztg. 48 (1903) 668.

[2] Das Handelspräparat enthält überschüssige Mekonsäure.

Nadeln, sternförmig gruppiert. Smp. 132—133⁰. Schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in Aether und Weingeist. Reaktion alkalisch. Geschmack bitter. Leicht sublimierbar.

Wirkt (innerlich) blutstillend ohne Verengerung der Gefäße und ohne Gerinnung des Blutes.

Das Hydrochlorid $C_{12}H_{14}NO_3Cl + H_2O$ gelbliche in Wasser und Weingeist lösliche Kristalle. Aus seiner Lösung fällt die Base durch Kali- oder Natronlauge, nicht durch Ammoniak.

Wirkt schwach reduzierend.

Pikrat $C_{18}H_{17}N_4O_{11} = C_{12}H_{15}NO_4 . C_6H_2N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Sintert bei 133⁰, schmilzt bei 143⁰. Fällt aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids durch wäßrige Pikrinsäure und wird aus heißem Wasser kristallisiert.

Reaktionen: 1. Verhält sich in vielen Reaktionen wie Hydrastinin (siehe S. 697 u. 698), dem es sehr nahe steht, so gegen Schwefelsäure und Salpetersäure, auch gegen arsensäurehaltige Schwefelsäure.

2. Streut man Stypticin auf Fröhdesches Reagens, so wird die Mischung vorübergehend braunrot, dann lange grün; zuletzt treten violette Streifen auf.

3. Mit Neßlerschem Reagens entsteht in der Lösung des Stypticins ein gelblicher Niederschlag, der beim Erhitzen langsam schwarz wird.

Mikrochemie (A. Grutterink)[1]: 1. Die durch Kalilauge entstehenden Formen sind Rhomboeder, die meist zu größeren Gebilden (Skelette, Blattformen) verwachsen. Doppelbrechung stark.

2. Gibt man zu einem Tropfen der Lösung erst Kaliumferrocyanid, dann in die Mitte des Tropfens ein kleines Tröpfchen Salzsäure, so entstehen zuerst zarte Rosetten und distelkopfartige Aggregate, nach außen zu Rechtecke und außerdem dicke braune Prismen.

3. Mit Jodjodkalium treten stark dichroitische (farblos-strohgelb) Kristalle auf.

Trennung von anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Verfahren geht der größte Teil des Cotarnins aus alkalischer Lösung in Aether über. Doch ist ein Teil der Base in quaternärer Form vorhanden (siehe S. 676).

---

[1]) A. Grutterink, l. c. (S. 675) S. 79 ff.

Narcein

$C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O =$

```
          CH3.O  CO─────────────C
             |    |          HC/ \C.COOH
             C   CH2          |   |
           /\C/              HC\  /CO.CH3
     OC/   ||    |N(CH3)2       C
CH2<  |    ||    |              |
     OC\   \/C\/CH2             O.CH3.
          CH  CH2
```

Feine Nadeln oder Prismen. Smp. 170°.

Schwer in kaltem Wasser (1 : 1285 bei 13°) löslich, reichlich in siedendem Wasser. Schwer löslich in kaltem Weingeist, Chloroform, Amylalkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Petroläther. Löslich auch in Alkalien.

Reaktion neutral. Geschmack schwach bitter. Optisch inaktiv.

Von allgemeinen Alkaloidfällungsmitteln sind in der salzsauren Lösung sehr empfindlich: Kaliumwismutjodid (1 : 20000), Jodjodkalium (1 : 25000) und Kaliumquecksilberjodid (1 : 12800). Der mit Kaliumzinkjodid eintretende Niederschlag färbt sich nach einiger Zeit blau.

Kann aus essigsaurer Lösung mit Natriumacetat durch Erwärmen abgeschieden werden.

Reaktionen: 1. Die gelbe bis gelbbraune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen blutrot.

2. Festes Narcein wird durch Jod oder Joddampf blau (durch Morphin gestört).

3. Fröhdes Reagens: Braungrün, später grün, zuletzt rot.

4. Uebergießt man erst mit Chlorwasser, dann mit Ammoniak, so tritt eine orange bis tiefer rote Färbung ein (Vogel)[1].

5. Dampft man mit verdünnter Schwefelsäure ein, so wird die Flüssigkeit mit zunehmender Konzentration prachtvoll violett, dann kirschrot (Plugge)[2].

6. Erwärmt man etwas Narcein mit 1—2 cg Tannin und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine rein grüne Lösung, die beim Erkalten sich langsam in Gelb bis Braungelb verfärbt. Die auf Zusatz von Wasser farblos gewordene Lösung wird mit Ammoniak wieder grün, beim Erhitzen geht die Farbe über Blau in Schmutziggrün über. Narcotin und Hydrastin verhalten sich ähnlich (Battandier)[3].

7. Pellagrische (siehe S. 707; 8) Reaktion negativ.

---

[1] Vogel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 7 (1874) 906.

[2] Plugge, Pharm. Zentralh. 28 (1887) 289.

[3] Battandier, Compt. rend. 1895 I, 270.

Mikrochemie: 1. Das mit Natriumcarbonat ausgefällte Alkaloid bildet zunächst Tropfen und oft erst nach längerer Zeit (mehrere Tage) Kristalle: Schmutziggelbe Büschel und Rosetten haarförmiger Kristalle. Brechungsindices: 1,61 und 1,57 (Kley).

2. Die durch Zusatz von wenig Kaliumjodid und Wasserstoffperoxyd entstandenen blaugefärbten Nädelchen zeigen starken Dichroismus: Achsenfarbe dunkelblau, Basisfarbe blaß gelbbraun (Behrens).

Trennung von anderen Verbindungen.

Geht im Stas-Ottoschen Gang bereits zum Teil aus saurer Lösung in das Chloroform über, wird aber nach Kippenberger am besten der mit Carbonat versetzten Flüssigkeit durch alkoholhaltiges (10 Volumprozent) Chloroform entzogen.

Thebain $C_{19}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{15}(OCH_3)_2NO$.

Blättchen oder Prismen. Smp. 193°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Chloroform, Benzol, gut auch in Aether, ferner in 30 Teilen Anilin, 9 Teilen Pyridin, 2 Teilen Piperidin, 0,7 Teilen Diäthylamin (Scholtz)[1]. Dreht nach links. $[\alpha]_{\gamma}^{15} = -218{,}64^{0}$ (in 2%iger weingeistiger Lösung). Stark basisch; geschmacklos. Sehr giftig; Narkotikum und Krampfgift.

Thebain wird durch Alkalien aus den Salzlösungen gefällt, in überschüssigem Ammoniak ist der Niederschlag löslich; aus essigsaurer Lösung wird es durch Natriumacetat erst beim Erhitzen gefällt.

Von den Salzen sind unter anderem das Salizylat und das Bitartrat schwer löslich. Natriumsalizylat fällt Thebain noch aus Lösungen 1 : 2000 (Plugge)[2].

Empfindliche Fällungsmittel der salzsauren Lösung sind: Kaliumwismutjodid (1 : 80000), Jodjodkalium (1 : 80000), Kaliumquecksilberjodid (1 : 60000) und Phosphormolybdänsäure (1 : 50000).

Reaktionen: 1. Konzentrierte Schwefelsäure löst blutrot, schließlich gelbrot.

2. Mit Salpetersäure gelb.

3. Versetzt man erst mit Chlorwasser, dann mit Ammoniak, so tritt intensiv rotbraune Färbung ein.

Mikrochemie: Die durch Alkalien ausgefällten Kristalle sind quadratische Täfelchen oder kurze Rechtecke, auch schuppige Pris-

---

[1]) Scholtz, l. c. (siehe S. 672).

[2]) Plugge, Arch. d. Pharm. **225** (1887) 346.

men, mit schwacher negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung (Behrens). Brechungsindices 1,69 und 1,63 (Kley)[1].

Trennung von anderen Verbindungen.

Geht im Stas-Ottoschen Gang aus der natronlauge-alkalischen Lösung in Chloroform und Aether über.

Trennung des Thebains von Morphin und Codein siehe S. 728.

Papaverin (Tetramethoxybenzylisochinolin)

$C_{20}H_{21}NO_4 = C_{16}H_9(OCH_3)_4N =$

```
              O.CH3
              |
              C
         HC/     \C.OCH3
         HC|      |CH
            \    /
              C
              |
              CH2
              |
              C   CH
           /   \C/   \
         N/     |     \C.OCH3
         HC|    |     |C.OCH3
            \  C\    /
             CH   CH
```

Prismen. Smp. 147°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Chloroform und heißem Weingeist, schwer in kaltem, sowie in Aether und Benzol, ferner in 29 Teilen Anilin, 8 Teilen Pyridin, 1 Teil Piperidin und 0,4 Teilen Diäthylamin (Scholtz).

Optisch inaktiv; neutral; geschmacklos.

Wird aus essigsaurer, mit Natriumacetat versetzter Lösung durch Erwärmen kristallinisch abgeschieden.

Pikrolonat $C_{30}H_{24}N_5O_9 = C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_{10}H_3N_4O_5$. Aus verdünntweingeistiger Lösung der Komponenten. Fast weiße feine Nadeln. Smp. 220°. In Weingeist sehr schwer löslich.

Pikrat; gelbe Tafeln, Smp. 179°. Chloroplatinat, Smp. 196°.

In kaltem Weingeist löst sich sehr schwer das saure Oxalat $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_2O_4$. Prismen. Durch Lösen äquimolekularer Mengen von Papaverin und Oxalsäure herzustellen. Smp. 196°.

Reaktionen[2]: 1. Reagens von Lafon: Sehr helle, gelbgrüne Färbung, die bald gelb wird.

---

[1]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[2]) Die meisten der früher dem Papaverin zugeschriebenen Reaktionen ge-

2. Reagens von Marquis: Langsam hellrosa, dann braun.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,68 und 1,62. Auslöschung gerade (Kley)[1].

2. Aus essigsaurer Lösung (siehe oben) erhält man trübe linsenförmige oder undeutlich sechsseitige Täfelchen, oft an den Enden zu kurzen Spitzen ausgezogen (Behrens)[2].

3. Merkurichlorid bewirkt auch in Gegenwart von Salzsäure einen pulverigen Niederschlag, der durch Erwärmen gelöst sich in quadratische Täfelchen umwandelt, die zu größeren Aggregaten, wie Rosetten und unregelmäßigen Sternen, zusammentreten können. Durch Kaliumbromid wird die Empfindlichkeit größer (Behrens).

4. Den vorhergehenden Kristallen ähnlich sind die mit Cäsium-Cadmiumjodid entstehenden (Kerbosch)[3].

Trennung von anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang geht Papaverin aus der sauren Lösung in Chloroform über.

Trennung des Papaverins von Narcotin siehe S. 728 u. 730.

Trennung des Papaverins vom Kryptopin (Pictet und Kramers).

Man löst warm in der 2½fachen Menge 95%igem Weingeist und setzt die äquimolekulare Menge Oxalsäure (siehe S. 725) in konzentrierter wäßriger Lösung hinzu. Das Papaverinbioxalat fällt beim Erkalten aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden.

Kryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$.

Sechsseitige Prismen oder Tafeln. Smp. 218° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, nahezu unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Weingeist, leicht in Chloroform.

Optisch inaktiv. Die weingeistige Lösung reagiert stark alkalisch.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. Das Pikrat bildet haarfeine, pinselförmig gruppierte Nadeln.

---

hören nach Pictet u. Kramers dem Kryptopin an (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** [1910] 1329).

[1]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[2]) Behrens, l. c. S. 83.

[3]) Kerbosch, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 541.

Smp. 215°. Das Goldsalz kristallisiert in kleinen braungelben Nadeln, die sich bei ca. 200° schwärzen und bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platinsalz scheidet sich beim Erkalten seiner warmen wäßrigen Lösung in kleinen gelben konzentrisch gruppierten Nadeln ab. Smp. 204° unter Zersetzung (Pictet und Kramers).

Reaktionen (nach Pictet und Kramers)[1].

1. Konzentrierte Schwefelsäure: Dunkelblauviolette Färbung, die an der Luft bald grün, später gelb wird[1].
2. Schwefelsäure und Arsensäure: Gleiche, aber intensivere Färbungen.
3. Reagens von Erdmann: Violettrosa Färbung, die ins Graue und später ins Gelbe umschlägt.
4. Reagens von Fröhde: Intensive violette Färbung, die später blaugrün, grün und endlich (nach 2 Stunden) gelb wird.
5. Reagens von Mandelin: Lebhaft grün, dann gelb.
6. Reagens von Labat[2]: Grün.
7. Reagens von Lafon: Grünlichblau, später braun.
8. Reagens von Marquis: Violett, dann braun.

Trennung von anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird Kryptopin seinen Eigenschaften nach mit Chloroform aus natronlauge-alkalischer Lösung auszuschütteln sein.

Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$. Außer im Opium auch in vielen anderen Papaveraceen („Leitalkaloid“) und Fumariaceen.

Durchscheinende, glänzende, monokline Prismen oder weiße undurchsichtige Nädelchen, die zu warzenartigen Gebilden zusammentreten. Smp. über 200°, höchstens 207°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Weingeist, noch weniger in Essigäther, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther, nicht in Wasser. In Aether nur leicht löslich, wenn frisch gefällt, geht dann rasch in den kristallinischen Zustand über und fällt aus. Von den Alkalien löst Ammoniak etwas Protopin auf.

Optisch inaktiv.

Von den Salzen sind in Wasser schwer löslich das Chlorhydrat, das Nitrat, das Chloroplatinat und das Chloroaurat (rotbraunes amorphes Pulver. Smp. 198°).

---

[1]) Pictet u. Kramers, l. c.

[2]) Konzentrierte Schwefelsäure + einige Tropfen 5%ige weingeistige Gallussäurelösung, vgl. auch S. 697.

Reaktionen: Die beiden Formen des Protopins geben teilweise verschiedene Reaktionen (P. W. Danckwortt)[1].

Die Prismen färben sich durch:

1. Konzentrierte Schwefelsäure: Gelb, schnell über rein Blau in Rotviolett, später vom Rande her grün.

2. Fröhdes Reagens: Vorübergehend gelb-olivfarben, schnell schmutzig violett, über Grün in rein Blau, später vom Rande her grün.

Die Warzen färben sich durch:

1. Konzentrierte Schwefelsäure: Intensiv gelb, über Grün, Schmutzig-rotbraun in reines Rotbraun, später vom Rande her grün.

2. Fröhdes Reagens: Vorübergehend gelb-olivfarben, sehr bald rein violett, später vom Rande her grün.

Trennung von anderen Verbindungen.

Protopin wird bei Gegenwart von Natronlauge von Chloroform aufgenommen.

Trennungen der Opiumalkaloide.

I. Trennung von Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, Narkotin und Narcein nach P. C. Plugge[2]):

Die Lösung der sechs Alkaloide, die jedoch nicht mehr als 1/6 % Narcein enthalten soll, wird mit einer hinreichenden Menge konzentrierter durch Essigsäure genau neutralisierter Lösung von Natriumacetat versetzt. Nachdem man mindestens 24 Stunden hat stehen lassen, wird abfiltriert und der Niederschlag mit ein wenig Wasser abgewaschen. Niederschlag: Papaverin und Narkotin.

Man löst die beiden Alkaloide in der notwendigen Menge verdünnter Salzsäure, verdünnt die Lösung, bis sie nicht mehr als 1/4 % Narkotin enthalten kann, und setzt eine Lösung von Ferricyankalium hinzu. Niederschlag: das Papaverinsalz des Ferricyanwasserstoffs. Man filtriert nach 24 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit ein wenig Wasser nach. Man gewinnt daraus das Papaverin, indem man es mit verdünntem Alkali behandelt, den Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure löst und daraus mit Ammoniak fällt.

Aus dem Filtrat des Papaverin-Ferricyanids fällt man das Narkotin durch Ammoniak.

Aus dem vom Papaverin und Narkotin abgetrennten Filtrat gewinnt man das Narcein, indem man auf dem Wasserbad kon-

[1]) Danckwortt, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 590.

[2]) P. C. Plugge, Arch. d. Pharm. **225** (1887) 350.

zentriert. Nach 24 Stunden filtriert man das Narcein ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Das Filtrat vom Narcein versetzt man mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsalicylat und läßt 24 bis 48 Stunden stehen. Niederschlag:

> Thebainsalicylat. Man gewinnt daraus das Thebain, indem man das Salz mit ein wenig sehr verdünntem Ammoniak digeriert und dann erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion nachwäscht.

Das vom Thebainsalicylat abgetrennte Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und die von der Salicylsäure abfiltrierte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, das die Reste von Salicylsäure, Thebain und Narcein aufnimmt. Die vom Chloroform durch Erwärmen befreite und danach vorsichtig neutralisierte Flüssigkeit wird mit Rhodankalium versetzt. Niederschlag: Codein-Rhodanid.

Das Filtrat vom Codein-Rhodanid wird mit wenig Ammoniak in einem offenen Becherglas versetzt. Es scheidet sich das Morphin aus und wird mit Wasser gewaschen. Im Filtrat befinden sich dann nur nach geringe Reste von Codein.

II. Trennung minimaler Mengen von Morphin, Kodein, Thebain, Papaverin, Narkotin und Narcein nach M. G. J. M. Kerbosch[1]).

A. „Die salzsaure Alkaloidlösung wird mit einem gleichen Volum Chloroform ausgeschüttelt. In diesen Auszug gehen über Narkotin, Papaverin, Narcein und Thebain. Das Chloroform wird auf dem Objektträger verdunstet und der Rückstand mit einem Tropfen 10 %iger Essigsäure extrahiert. Die vier Alkaloide gehen in Lösung. Man fügt alsdann einen Kristall Natriumacetat hinzu und erwärmt gelinde (siehe die Tabelle S. 730).

B. Die salzsaure Alkaloidlösung wird wiederholt mit einer 5fachen Menge Chloroform ausgeschüttelt, bis dieses kein Alkaloid mehr aufnimmt. Dann wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einem gleichen Volum Benzol ausgeschüttelt. Es geht in Lösung: Codein.

Der Verdunstungsrückstand des Benzols wird in einem Tropfen 1 %iger Schwefelsäure gelöst und das Codein mit Cäsium-Cadmiumjodid nachgewiesen.

C. Die ammoniakalische Alkaloidlösung wird wiederholt und so lange mit der 5fachen Menge Benzol geschüttelt, bis daß der Verdunstungsrückstand von 5 Tropfen Benzol mit Marquis' Reagens

---

[1]) Kerbosch, Arch. d. Pharm. **248** (1920) 552.

<table>
<tr><th>Niederschlag</th><th colspan="3">In Lösung bleiben</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Narkotin.
Dieses wird identifiziert durch die Bestimmung der Brechungsindices 1,525—1,69</td><td colspan="3">Der Rest des Narkotins, Papaverin, Narcein, Thebain. Der Tropfen wird auf einen anderen Objektträger gebracht, aufs neue mit Natriumacetat versetzt und gelinde erwärmt; so lange noch ein Niederschlag entsteht, wird dieses Verfahren wiederholt. In den ersten Fällungen findet sich hauptsächlich Narkotin, und zwar in gut ausgebildeten Kristallen, in den zuletzt erhaltenen Präparaten findet sich neben dem Narkotin auch Papaverin.
Eines dieser letzten Präparate wird nach Lösung in einem Tropfen 1%iger Schwefelsäure mit Cäsium-Cadmiumjodid versetzt und der Niederschlag umkristallisiert</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Es werden Kristalle von der Cäsium-Cadmiumjodid-Papaverinverbindung erhalten</td><td colspan="2">In Lösung bleiben Narcein und Thebain. Man fügt wieder Natriumacetat hinzu und läßt bei gewöhnlicher Temperatur liegen</td></tr>
<tr><td>Nach 24 Stunden ist Narcein auskristallisiert, welches durch die Blaufärbung mit Jod identifiziert wird</td><td>Der vom Narcein abgezogene Tropfen wird jetzt kurze Zeit gekocht. Bildet sich hierbei kein kristallinischer Niederschlag, dann fügt man Natriumcarbonat in geringem Ueberschuß hinzu und erwärmt gelinde. Es entsteht ein kristallinischer Niederschlag von Thebain. Die Identifizierung geschieht durch die Brechungsindices 1,63—1,69</td></tr>
</table>

keine Färbung mehr gibt. Schüttelt man jetzt mit einem gleichen Volum der ammoniakalischen Chloroform-Alkoholmischung aus, dann geht Morphin in diese über.

Die nähere Identifizierung dieses Alkaloids geschieht wieder mit Cäsium-Cadmiumjodid.

Die unter B und C genannten mikrochemischen Reaktionen können durch die Farbenreaktionen ergänzt werden."

Anhang zu den Opiumalkaloiden.

Von nicht alkaloidischen Stoffen kommen im Opium noch Mekonsäure und Mekonin vor, die beide für den Nachweis des Opiums herangezogen werden können (siehe S. 731, Anm. 2).

Mekonsäure (Oxypyrondicarbonsäure)

$$C_7H_4O_7 + 3\,H_2O = \begin{array}{c} CO \\ HC \diagup \quad \diagdown C.OH \\ \| \qquad \| \\ HOOC.C \diagdown \quad \diagup C.COOH \\ O \end{array} + 3\,H_2O.$$

Tafeln oder Blättchen. Smp. (wenn bei 100° getrocknet) 150°. In heißem Wasser, heißem Weingeist, Methylalkohol und Essigäther leicht löslich, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, Aether und Amylalkohol.

Mekonsäure reduziert beim Erwärmen Goldchlorid und gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die beim Erhitzen bestehen bleibt.

Nachweis neben anderen Verbindungen siehe unten.

Mekonin (Mekoninsäureanhydrid) $C_{10}H_{10}O_4 =$

$$\begin{array}{c} \diagup CO \\ O \quad | \\ \diagup \quad C \\ H_2C.C \diagup \quad \diagdown C.OCH_3 \\ | \qquad \| \\ HC \diagdown \quad \diagup C.OCH_3 \\ C \\ H \end{array}$$

Außer im Opium auch im Hydrastisrhizom enthalten.

Farblose Prismen. Smp. 102,5°. Sublimiert bei weiterem Erhitzen unzersetzt. Bitterstoff von neutraler Reaktion. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform. Wird durch Alkalien an der Laktonbindung aufgespalten unter Bildung löslicher Salze der Mekoninsäure.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe, die allmählich (in 1—2 Tagen) in Rot übergeht. Die vorsichtig erwärmte grünliche oder rote Lösung geht über Grün, Blau, Violett in Rot über.

Nachweis von Mekonsäure und Mekonin[1]) neben anderen Verbindungen besonders im Opium[2]).

Die trockene Substanz wird mit Weingeist digeriert, der mit ein wenig Salzsäure versetzt worden ist. Das Filtrat dampft man

---

[1]) Nach G. Dragendorff, Die gerichtlich-chem. Ermittlung von Giften (3. Aufl. 1888) 260, 544.

[2]) Hat man neben Morphium noch ein anderes Opiumalkaloid nachweisen können, so ist damit zu rechnen, daß das Untersuchungsmaterial Opium enthält. Der Nachweis darf als erbracht gelten, wenn es gelingt, Mekonsäure oder Mekonin nachzuweisen.

zur Trockene ein, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Dieses Filtrat schüttelt man vorsichtig (es tritt leicht Emulsionsbildung ein) mit Benzol aus, das das Mekonin aufnimmt und beim Verdunsten zurückläßt. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit überschüssigem Magnesiumcarbonat gekocht, filtriert und im Filtrat das Magnesiummekonat durch Ansäuern mit Salzsäure zersetzt. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht dann Rotfärbung.

Alkaloide der Umbelliferen.

d-Coniin (Hexahydropropylpiperidin)

$$C_8H_{17}N = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_3 \\ N \\ H \end{array} .$$

Im Schierling (*Conium maculatum*) neben einer Anzahl anderer Alkaloide (siehe S. 734).

Farblose, an der Luft sich leicht bräunende Flüssigkeit. Sdp. 166°. Löslich in 90 Teilen kaltem Wasser, weniger in heißem. Die Lösung trübt sich deshalb beim Erwärmen. Leicht löslich in Weingeist und Aether, auch in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig, verflüchtigt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösungen reagieren alkalisch.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{19} = + 15{,}7°$. $n_D = 1{,}4505$.

Riecht gewöhnlich nach Mäuseurin, obgleich ganz rein fast geruchlos. Geschmack brennend.

Lähmt die Muskeln und peripheren Nerven. Der Tod tritt durch Lähmung der Atmung ein. Bei Fröschen und Meerschweinchen werden zuerst die Hinterbeine gelähmt.

Von Alkaloidfällungsmitteln sind in der salzsauren Lösung am empfindlichsten Jodjodkalium (1 : 10 000), Kaliumwismutjodid (1 : 10 000) und Phosphormolybdänsäure (1 : 10 000). Goldchlorid und Platinchlorid fällen nur in Lösungen, die konzentrierter als 1 : 100 sind (Unterschied von Nikotin, das noch in weit größerer Verdünnung gefällt wird). Die Verbindungen mit Nitrokörpern sind meist leicht löslich. Doch fällen Hexanitrodiphenylamin und Dinitroanthrachrysondisulfosäure noch aus einer Lösung 1 : 10 000. Charakteristisch ist das Verhalten gegen letztere: Nach 5—10 Minuten scheiden sich plötzlich massenhaft sonderbar gestaltete, oft flügelartige, an den Rändern mehr oder weniger gesägte Kristalle aus. Bei Verdünnungen bis 1 : 500

tritt die Kristallisation noch innerhalb einer Viertelstunde ein; bei größeren Verdünnungen erheblich später (Rosenthaler und Görner)[1].

Neßlers Reagens gibt weißen Niederschlag.

Trichloressigsäure bringt in nicht zu verdünnten Lösungen eine Trübung hervor, die im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist. Verdampft man bei gelinder Wärme, so zeigt der Rückstand unter dem Mikroskop Nadelbüschel.

Pikrolonat $C_{18}H_{25}N_5O_5 = C_8H_{17}N \,.\, C_{10}H_8N_4O_5$. Gelbe Rhomboeder. Smp. 195,5°.

Chloroplatinat

$$C_{16}H_{36}N_2PtCl_6 + H_2O = (C_8H_{17}N \,.\, HCl)_2PtCl_4 + H_2O.$$

Zunächst ölig, dann orangegelbe Kristalle, aus heißem Weingeist tiefrote, vierseitige Säulen. Smp. des wasserhaltigen +78°, des wasserfreien +175°.

Reaktionen: 1. Läßt man Coniin mit einem Tropfen Salzsäure (am besten im Exsikkator) eindunsten, so hinterbleiben oft bläulich gefärbte, nadel- oder säulenförmige, oft zu Drusen vereinigte Kristalle, die anfangs doppelbrechend sind und allmählich an der Luft in andersgestaltete, oft würfelförmige, nicht doppelbrechende Kristalle übergehen.

2. Zu der weingeistigen Lösung gibt man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und nach einiger Zeit einige Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 200). Je nach der Konzentration tritt gelbe bis dunkelbraune Färbung oder ein ebensolcher Niederschlag ein. Nimmt man statt Kupfersulfat Eisenchlorid (1%ig), so tritt tiefbraune Färbung ein, die durch Aether aufgenommen wird (Melzer)[2]. Ist nach Gadamer[3] eine allgemeine Reaktion sekundärer Basen.

3. Mit Nitroprussidnatrium tritt allmählich Rotfärbung ein, die mit Acetaldehyd in Violett oder Blau übergeht. Falls letztere Färbung in der Kälte nicht eintritt, dann bei Erwärmung im Dampfbad, verschwindet aber bei weiterem Erhitzen (Gabutti)[4].

4. Färbt bei Gegenwart verdünnter Salzsäure ligninhaltige Membranen gelb.

5. Mit weingeistiger Lösung von Chinon braunviolette Färbung (Schmidt und Sigwart)[5].

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 348.

[2]) Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 453; **41** (1902) 327.

[3]) Gadamer, l. c. (S. 704, Anm. 2) S. 595.

[4]) Gabutti, nach Jahresber. d. Pharm. **41** (1906) 318.

[5]) Schmidt u. Sigwart, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 1491.

Mikrochemie: 1. Die benzolische Lösung des Alkaloids gibt mit Tetrachlorchinon grüne Färbung und nach einigen Sekunden grüne spitzige Rauten, die Kriställchen sind dichroitisch (Achsenfarbe dunkelgrün, Basisfarbe hellgrün) (Behrens)[1]).

2. Brechungsindices des Tartrats 1,53 und 1,50 (Bolland)[2]).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird Coniin beim Ausschütteln der alkalischen Lösung erhalten. Da es flüchtig ist, so kann die Trennung von den meisten anderen Alkaloiden auch durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Alkali erfolgen.

Die makrochemischen Reaktionen des Coniins sind nicht sehr charakteristisch, deshalb sind die mikrochemischen Reaktionen und wenn möglich die physiologische Prüfung heranzuziehen.

Unterscheidung von Coniin und Nikotin siehe S. 773.

Unterscheidung von Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin und γ-Conicein (W. J. Dilling)[3]).

1. Zu der Lösung der Hydrochloride gibt man zuerst 1—2 Tropfen Sodalösung, dann einige Tropfen Weingeist und Schwefelkohlenstoff, kocht, verdünnt mit Wasser und setzt einige Tropfen Kupfersulfat hinzu. Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin und γ-Conicein geben braune Färbung.

2. Man fügt Natronlauge hinzu und äthert aus. Der vorsichtig abgedunstete Aether hinterläßt:

a) Flüssigen Rückstand: Coniin und γ-Conicein. Letzteres färbt sich mit Salzsäure grün.

b) Kristallinischen Rückstand: Flache Kristallplättchen mit gekerbten Buchten: Conhydrin. Nadelförmige Kristalle: Pseudoconhydrin.

3. Es wird wie bei 1. verfahren, nur nimmt man an Stelle des Kupfersulfats Urannitrat und schüttelt zum Schluß mit Toluol aus. Eine Rotfärbung des Toluols zeigt Coniin an, eine schwache Gelbfärbung oder keine Färbung: Conhydrin oder Pseudoconhydrin.

4. Sublimiert man die nach 2. erhaltenen Kristalle bei Wasserbadtemperatur, so gibt Conhydrin cholesterinähnliche Kristalle, Pseudoconhydrin Nadeln.

---

[1]) Behrens, l. c. S. 48.

[2]) Bolland, nach F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie (1911) S. 191.

[3]) Dilling, Pharm. Journ. [4] **29** (1909) 34, 70; Chem. Zentralbl. **1909** II, 1351.

Alkaloid der Rutaceen.

Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2 =$

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . CH-CH-CH_2-C-N . CH_3 \\ \quad\quad\quad | \quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\; \| \quad\quad \searrow CH. \\ \quad\quad CO \;\; CH_2 \quad\quad HC-N \nearrow \\ \quad\quad\quad \searrow \swarrow \\ \quad\quad\quad\;\; O \end{array}$$

In den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius* (Jaborandiblätter), von anderen Pilocarpusarten und *Piper reticulatum.*

Ein schwer zu kristallisierender Sirup, löslich in Wasser und Weingeist, Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol. Löslich auch in Alkalien (unter Aufspaltung des Laktonrings zu Salzen der Pilocarpinsäure $C_{11}H_{18}N_2O_3$).

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +101{,}6$ (in 7%iger Lösung). Steigert die Tätigkeit der Sekretionsdrüsen. Antagonist des Atropins. Geschmack bitter.

Das Hydrochlorid besteht aus nadelförmigen oder blättrigen Kristallen. Smp. ca. 200°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Die Mischung mit Calomel schwärzt sich nach Befeuchten (W. Lenz)[1].

Pilocarpin ist leicht zersetzlich und geht besonders durch Säuren leicht in Jaborin und Pilocarpidin über.

Von Alkaloidfällungsmitteln sind in der Lösung des Hydrochlorids sehr empfindlich: Jodjodkalium (1 : 250000), Phosphormolybdänsäure (1 : 200000) und Kaliumquecksilberjodid (1 : 60000). Von Nitroderivaten sind Tetranitrophenolphthalein (1 : 900—1000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 30000—35000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 700—800). Auch Quecksilberchlorid fällt.

Pikrat $C_{17}H_{19}N_5O_9 = C_{11}H_{16}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Lange Nadeln (aus Weingeist). Smp. 159—160°.

Chloroaurat $C_{11}H_{17}N_2O_2 . AuCl_4 + H_2O$. Citronengelbe Nädelchen. Smp. 100°.

Reaktionen:

1. Zu einem Körnchen Kaliumbichromat + 1 bis 2 ccm Chloroform, die sich in einem Reagenzgläschen befinden, gibt man das Alkaloid fest oder in Lösung und schüttelt dann mit 1 ccm 3%igem H_2O_2 einige Minuten durch. In das Chloroform geht dann ein blauer, längere Zeit haltbarer Farbstoff über, während die anfangs dunkel

---

[1]) Lenz, Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 263.

gefärbte wäßrige Flüssigkeit allmählich verblaßt (Helch)[1]. Empfindlichkeit 0,5 mg[2].

2. Mandelins Reagens: Erst goldgelb, dann hellgrün.

Mikrochemie: 1. Pikrinsäure bildet in konzentrierteren Lösungen strahlige Kristallnadelbüschel, in verdünnteren baumförmig verästelte Kristallrosetten.

2. Mit Trinitroresorzin entstehen nach einiger Zeit Büschel von langgestreckten, nach dem äußeren Ende hin klingenförmig verbreiterten, schräg abgeschnittenen Kristallen (Rosenthaler und Görner)[3].

3. Tröpfchen der verdünnten Lösung des Chlorhydrats werden auf derselben Stelle verdampft, bis ein mit unbewaffnetem Auge sichtbarer Ring zurückbleibt. Daneben bringt man ein Tröpfchen Wasser gleicher Größe, das man mit Natriumjodoplatinat weinrot färbt. Beim Zusammenbringen entstehen Kriställchen, darunter reich verzweigte, nahezu rechtwinklige Rosetten, in auffallendem Licht metallischrot, in durchgehendem Licht bei genügender Dünne prächtig dunkelgrün (Behrens)[4].

Trennung von anderen Verbindungen.

Pilocarpin läßt sich bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge nicht durch Chloroform ausschütteln. Man erhält es erst aus ammoniakalischer Flüssigkeit, nachdem man die vorher alkalische Lösung zunächst angesäuert und dann ammoniakalisch gemacht hat.

Nachweis von Pilocarpin neben Chinin (G. Meillère)[5].

Zu der schwach saueren Lösung der Alkaloide gibt man so lange Kaliumbichromat, als noch ein Niederschlag entsteht. Dann schüttelt man so lange mit Chloroform aus, als dieses sich färbt, d. h. Chininchromat aufnimmt.

In der wäßrigen Lösung weist man nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd und Chloroform nach Helch (siehe oben) das Pilocarpin nach, in der Chloroformlösung nach Durchschütteln mit Ammoniak das Chinin (siehe S. 781).

---

[1]) Helch, Pharm. Post **35** (1902) 498; **39** (1906) 313.

[2]) Apomorphin gibt mit Bichromat (ohne H_2O_2) an Chloroform einen violetten Farbstoff ab, Strychnin färbt vorübergehend bläulich, Antipyrin färbt erst blau, wenn man ansäuert.

[3]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 350.

[4]) Behrens, l. c. S. 54.

[5]) Meillère, Journ. Pharm. Chim. [7] **6** (1912) 108.

Alkaloide der Erythroxyleen.

l-Cocain (Methyl-Benzoyl-Ekgonin)

$$C_{17}H_{21}NO_4 = \begin{array}{l} CH_2-CH-CH \, . \, COOCH_3 \\ | \qquad\quad | \qquad | \\ | \qquad NCH_3CH \, . \, O(C_6H_5CO). \\ | \qquad\quad | \qquad | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$$

In den Blättern von *Erythroxylon Coca* und verwandten Arten.

Monokline, 4—6seitige Prismen. Smp. 98°. Löslich (bei ca. 20°) in 563 Teilen Wasser, leicht in Weingeist, in 8,6 Teilen Aether, in 2,9 Teilen wassergesättigtem Aether, gleichen Teilen Benzol und Chloroform, 1,7 Teilen Essigäther, 42,2 Teilen Petroläther (W. Müller)[1], ferner in 76 Teilen Anilin, 80 Teilen Pyridin, 56 Teilen Piperidin, 36 Teilen Diäthylamin (Scholtz)[2].

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -16{,}4^0$ (in 10—20%iger Chloroformlösung).

Geschmack bitter, darauf folgt Geschmack- und Gefühllosigkeit (charakteristisch!). Bewirkt weiter schwache Erweiterung der Pupillen.

Von Alkaloidfällungsmitteln sind in der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids sehr empfindlich: Kaliumquecksilberjodid (1 : 160 000), Jodjodkalium (1 : 100 000) und Phosphormolybdänsäure (1 : 50 000). Unter den Nitrokörpern sind Trinitrothymol (1 : 1900—2000), Trinitrophlorogluzin (1 : 2000—2500) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 20 000 bis 21 000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 1400—1500).

Das Hydrochlorid: Prismatische Kristalle, Smp. 183° (aus Wasser + H_2O). Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Cocain wird schon beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol und Benzoylekgonin gespalten, Säuren oder Alkalien spalten letzteres weiter auf in Benzoesäure und Ekgonin. Gesamtspaltung also:

$$\underset{\text{Cocain}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2H_2O = \underset{\text{Ekgonin}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_3OH}$$

Pikrat $C_{23}H_{24}N_4O_{11} = C_{17}H_{21}NO_4 \, . \, C_6H_3N_3O_7$. Lange feine Nadeln. Smp. 165—166°.

Chloroaurat $C_{17}H_{22}NO_4 \, . \, AuCl_4$. Smp. 198°.

Reaktionen: 1. Nachweis der Benzoesäure. Erwärmt man Cocain mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickeln sich weiße, zum Husten reizende Dämpfe und die oberen Teile des Reagenzglases sind

---

[1]) W. Müller, Apotheker-Ztg. 18 (1903) 208, 266.

[2]) Scholtz, l. c. (S. 672 Anm. 2).

nach dem Abkühlen mit Kriställchen von Benzoesäure bedeckt. Fügt man vor dem Erhitzen etwas Aethylalkohol hinzu, so tritt der Geruch nach Benzoesäureäthylester auf, ebenso, wenn man mit weingeistiger Kalilauge erhitzt. Auch die folgende Reaktion ist nach Gadamer[1]) im wesentlichen eine Reaktion der Benzoesäure.

2. Man erhitzt mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von Dämpfen, dann setzt man ein Körnchen Kaliumjodat hinzu. Es tritt grüne, stellenweise auch blaue und violette Färbung auf. Vitali[2]).

3. Eine feuchte Mischung von Cocainhydrochlorid und Calomel wird (beim Erwärmen rascher) schwarz (E. Schell)[3]). Geht auch mit einigen anderen Alkaloiden.

4. Versetzt man einige Tropfen einer Cocainlösung mit 2—3 ccm Chlorwasser und 2—3 Tropfen einer 5%igen Palladiumchlorürlösung, so entsteht ein roter Niederschlag oder ebensolche Trübung. Der Niederschlag ist unlöslich in Weingeist und Aether, löslich in Natriumthiosulfat (Greitherr)[4]).

5. Cocain mit Bromwasser abgedunstet gibt einen roten Rückstand, der mit Schwefelsäure rot bleibt (Prölß)[5]).

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,62 und 1,50; Prismen mit gerader Auslöschung (Kley)[6]).

2. Mit Goldchlorid und Natriumbromid starke Trübung, die durch gelindes Erwärmen in schöne dunkelgelbe Kristalle übergeht. Grenze 0,04 μg (Behrens)[7]). Mit Goldchlorid allein entstehen aus verdünnten Lösungen (1 : 1000) gegabelte und X-förmig gekreuzte Nadeln, optisch positiv mit Auslöschungswinkel von 9°, in konzentrierteren Lösungen gelbe gestreckte Dendriten mit Winkeln von 50° und kleine H-förmige Kristalle. Grenze 0,08 μg Cocain (Behrens).

3. Kaliumferrocyanid erzeugt in schwach angesäuerten Lösungen große gekrauste Rosetten (Behrens)[8]).

4. Mit Trinitroresorzin tritt in nicht zu verdünnten Lösungen sofort ein dichter, aus kleinen gelben Kügelchen bestehender Niederschlag auf. Nach einigen Minuten bilden sich dann in dem emulsions-

---

[1]) Gadamer, l. c. (S. 704 Anm. 2) S. 573.

[2]) Vitali, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 265.

[3]) Schell, Journ. d. Pharm. v. Els.-Lothr. **18** (1891) 8.

[4]) Greitherr, Pharm. Ztg. **34** (1889) 617.

[5]) Prölß, Apotheker-Ztg. **16** (1901) 780.

[6]) Kley, l. c. (S. 675).

[7]) Behrens, l. c. S. 56.

[8]) Behrens, l. c. S. 57.

artigen Niederschlag Kristallisationszentren, die rasch zu voluminösen Kristallrosetten auswachsen und nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit anfüllen. Bei höheren Verdünnungen bleibt die Lösung zuerst einige Zeit klar, dann bedeckt sich die Oberfläche rasch mit kleinen gelben, kreisrunden, schimmelpilzartigen Kristallrosettchen, die von einem glänzenden zentralen Punkt aus nach der Peripherie hin schnell wachsende Strahlen aussenden (Rosenthaler-Görner)[1]).

5. Mit β-Naphthalinsulfosäure entstehen, besonders rasch durch Impfen, farblose, dünne Prismen, meistens gestreckte Sechsecke von 50—70 μg mit schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung (A. Grutterink)[2]).

6. Mit Natriumperchlorat entsteht ein zunächst amorpher, dann kristallinischer Niederschlag, ein Netzwerk feiner langer Nadeln, aus 0,5%igen Lösungen quadratische, sich in Lamellen umwandelnde Kristalle (Denigès)[3]).

7. Kaliumpermanganat (1 Tropfen 1%ige Lösung) bringt zuerst am Rande der Flüssigkeit kleine fingerförmige oder handartig geteilte Figuren hervor neben zahlreichen Kugeln, die sich häufig zu mehreren untereinander so verbinden, daß sie sich manchmal regelmäßig kreisförmig um ein Kügelchen gruppieren (Giesel)[4]). Nach Hankin[5]) führt man die Reaktion so aus, daß man die Lösung von Cocain in gesättigter oder halbgesättigter Alaunlösung auf ein auf einem Objektträger befindliches Permanganathäutchen bringt und ohne zu reiben mit dem Deckglas bedeckt. Nach 1—2 Minuten treten die Kristalle des Kaliumpermanganats auf.

Aus dem zuerst mit Permanganat eintretenden Niederschlag bilden sich dunkelrotviolette Plättchen mit eingezackten Rändern (A. Grutterink).

Nachweis des Cocains neben anderen Verbindungen.

Cocain geht im Stas-Ottoschen Verfahren aus alkalischer Lösung in Aether oder Chloroform über. Auch mit Petroläther oder Benzol kann es zum Unterschied von manchen anderen Alkaloiden ausgeschüttelt werden.

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 347.

[2]) Grutterink, Beitr. z. mikrochem. Analyse usw. (Berner Dissertation 1910) S. 82.

[3]) Denigès, Journ. Pharm. Chim. [7] **6** (1912) 509.

[4]) Giesel, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **47** (1908) 447.

[5]) Hankin, The Analyst **36**, 2; Chem. Zentralbl. **1911** II, 1161.

Da die Farbenreaktionen des Cocains nicht sehr charakteristisch sind, so sind hier besonders die Zungenprobe und die mikrochemischen Reaktionen heranzuziehen.

Bei der relativ leichten Zersetzlichkeit des Cocains hat man auch mit dem Auftreten von Ekgonin zu rechnen (siehe unten).

Ekgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O =$

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH.COOH \\ \quad\; |\qquad\;\; | \\ \quad N.CH_3\; CHOH \\ \quad\; |\qquad\;\; | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array} + H_2O.$$

Farblose glänzende Prismen. Smp. 198°. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Weingeist, nicht in Aether, Chloroform u. dgl., leicht löslich dagegen wieder in Säuren und Alkalien. Linksdrehend. Geschmack süßlich-bitter.

Niederschläge treten ein mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium und Phosphorwolframsäure (Prölß).

Reaktionen (nach Prölß)[1].

1. Ekgonin, mit Schwefelsäure + Jodsäure längere Zeit erwärmt, wird kirschrot, dann braun, abgedunstet bleibt braungelber Rückstand.

2. Wird Ekgonin mit Chlorwasser abgedunstet, dann wird der Rückstand mit Schwefelsäure grün (Cocain farblos).

Ekgonin mit Bromwasser abgedunstet, gibt farblosen Rückstand, der mit Schwefelsäure rot wird (Cocain siehe S. 738).

Mikrochemie: Mit Platinchlorid und einem Ueberschuß von Natriumjodid entstehen unter Entfärbung der Flüssigkeit schwarze Würfel und Stäbchen, die durch Umkristallisieren vergrößert werden können (Behrens).

Die Trennung des Ekgonins von anderen Verbindungen

kann nicht mit dem Stas-Ottoschen Verfahren ausgeführt werden, da Ekgonin aus wäßriger Lösung nicht auszuschütteln ist. In Betracht kommt also nur Extraktion der trockenen Masse mit heißem Weingeist.

Nachweis von Ekgonin in Harn und Geweben siehe Rifàtwachdani, Biochem. Zeitschr. 54 (1913) 83.

Tropacocain (Benzoyl-ψ-Tropin)

$$C_{15}H_{19}NO_2 = \begin{array}{l} CH_2-CH\quad CH_2 \\ \quad\; |\qquad\;\; | \\ \quad N.CH_3\, CH.O.(C_6H_5CO). \\ \quad\; |\qquad\;\; | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$$

[1] Prölß, l. c.

Weiße fettglänzende Tafeln. Smp. 49°. Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Ligroin. Optisch inaktiv. Reagiert alkalisch. Wirkt anästhetisch wie Cocain, doch nicht pupillenerweiternd.

Das Hydrochlorid $C_{15}H_{19}NO_2HCl$ besteht aus farblosen nadel- oder tafelförmigen Kristallen. Smp. 271°. Leicht in Wasser löslich.

Niederschläge treten mit zahlreichen Alkaloidfällungsmitteln ein. Bemerkenswert sind außer den unter Mikrochemie aufgeführten noch die folgenden: Mit Palladiumchlorür hellbrauner Niederschlag, zum Teil kleine schiefe Prismen und rautenartige Gebilde mit unregelmäßig gekerbter Randfläche. Mit Palladiumchlorür und Chlorwasser entsteht ein braunroter Niederschlag feiner Nadeln, die zum Teil gekreuzt sind, zum Teil zu größeren Aggregaten zusammentreten. Mit Natriumnitroprussid entsteht ein weißer Niederschlag, zum Teil breite Stäbchen, zum Teil kompliziertere Aggregate. Mit konzentrierter Bromkaliumlösung fällt bald ein glitzernder mikrokristallinischer Niederschlag.

Pikrat $C_{21}H_{22}N_4O_9 = C_{15}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Nadelförmige Blättchen. Smp. 240—242° nach vorheriger Schwärzung bei 215 bis 220°.

Chloroaurat $C_{15}H_{20}NO_2 \cdot AuCl_4$. Gelbe Nadeln. Smp. 208° unter Zersetzung.

Die Reaktionen entsprechen im allgemeinen denen des Cocains, besonders auch soweit der Benzoesäurerest dafür herangezogen wird. Bei der Jodsäurereaktion (siehe S. 738; 2) treten grüne Streifen auf.

Erhitzt man 0,05 g Tropacocain mit 5 g Eisessig und etwas Bleiperoxyd, so gibt das Filtrat mit Morphin-Schwefelsäure einen blauen Ring.

Mikrochemie (nach A. Grutterink)[1].

1. Mit Goldchlorid entstehen aus verdünnten Lösungen (bis 1 : 5000) gelbe X-förmig gegabelte Nadeln mit gerader Auslöschung; aus konzentrierteren Lösungen (1 : 1000) fallen gelbe, gestreckte Dendriten und Gitter mit Winkeln von etwa 50°. Zusatz von Natriumbromid erzeugt bräunlichgelbe X-förmige Dendriten.

2. Platinchlorid erzeugt in konzentrierten Lösungen (1 : 500) lange, sehr dünne Kristallskelette mit geringer Doppelbrechung und gerader Auslöschung; in verdünnten Lösungen (1 : 1000—5000) federförmige Kristalle.

---

[1]) Grutterink, l. c. (siehe S. 739 Anm. 2) S. 83.

3. Mit Merkurichlorid entstehen in weniger konzentrierten Lösungen prismatische Kristalle mit meißelförmigen Enden und scheinbare Rhomboeder. Empfindlicher bei Zusatz von Natriumbromid. Durchsichtige, stark doppelbrechende Kristallskelette.

4. Kaliumferrocyanid läßt in schwach angesäuerten Lösungen schiefwinklige Kristallskelette entstehen, die teils gekrümmt, teils rechtwinklig, teils mehrstrahlig sind; in weniger konzentrierten Lösungen (1 : 1000) sind die Formen einfacher: Hexagonale Prismen, bisweilen zu Kristallgruppen verwachsen.

5. Kaliumbichromat bringt in 0,2 %igen Lösungen dünne gelbe, stark doppelbrechende Rauten hervor (Winkel der scharfen Ecken 32°; Auslöschungsschiefe 24°), in konzentrierteren Lösungen zuerst Kristallskelette.

6. Mit Kaliumpermanganat entstehen in konzentrierten Lösungen blauviolette, lebhaft polarisierende Kristallskelette, die ungefähr X- oder H-Form mit gezackten Enden besitzen. In verdünnten Lösungen (bis 1 : 5000) entstehen (besonders nach Streichen mit der Platinnadel) kleine Prismen, die nach kurzer Zeit sich vergrößern und gezackte oder gekerbte Endflächen bekommen.

7. p-Nitrophenylpropiolsäure läßt in Lösungen 1 : 2000 unregelmäßig geformte Plättchen, gekrümmte haken- und blattförmige Kristalle entstehen. In konzentrierteren Lösungen entstehen nur die Haken- und Blattformen, in verdünnteren nur die unregelmäßig dünnen, lebhaft polarisierenden Plättchen.

Trennung von anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang kann Tropacocain aus alkalischer Lösung durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden.

Hygrin (N-Methyl-acetylpyrrolidin)

$$C_8H_{15}NO = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH.CH_2.CO.CH_3. \\ \diagdown \diagup \\ N.CH_3 \end{matrix}$$

Farblose, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit. Sdp. 193 bis 195°; 92—94° (20 mm). Spez. Gew. 0,935 $\left(\frac{17^0}{4^0}\right)$. $[\alpha]_D^{20} = -1,2^0$. Die verdünnte salzsaure Lösung soll blaue Fluoreszenz zeigen.

Mit konzentrierter wäßriger Lösung von Silbernitrat entsteht eine schwarze Ausfällung von Ag_2O, die beim Erwärmen einen Silber-

spiegel gibt[1]). Beständig gegen Permanganat in saurer Lösung. Wird durch Chromsäure zu Hygrinsäure (siehe S. 324) oxydiert.

Pikrat $C_{14}H_{18}N_4O_8 = C_8H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 148°.

Oxim $C_8H_{16}N_2O = C_8H_{15}(:NOH)N$. Entsteht, wenn man Hygrin mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad erhitzt. Weiße Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Aether). Smp. 116—120°.

Das Pikrat des Oxims schmilzt bei 160°.

Cuskhygrin $C_{13}H_{24}N_2O$. Farbloses, schwach riechendes Oel. Sdp. 185° (32 mm). Spez. Gew. 0,9767 $\left(\frac{17^0}{17^0}\right)$. Wird durch Chromsäure zu Hygrinsäure oxydiert. Cuskhygrin erstarrt nach Zusatz von 21,4% Wasser zu einem Hydrat $C_{13}H_{24}N_2O + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Smp. 40—41°. Aus der ätherischen Lösung des Cuskhygrins wird durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) das Nitrat kristallinisch gefällt.

Chloroaurat $C_{13}H_{26}N_2O \cdot AuCl_4$. Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids durch Goldchlorid. Gelber Niederschlag.

Chloroplatinat $C_{13}H_{26}N_2O \cdot PtCl_6$. Aus der weingeistigen Lösung des Hydrochlorids durch weingeistiges Platinchlorid.

Künstliche Cocainersatzmittel.

Eucain B (Trimethylbenzoyl-γ-oxypiperidinhydrochlorid)

$$C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl = \begin{array}{c} CHO \cdot (C_6H_5CO) \\ CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C \diagdown \quad \diagup CH \cdot CH_3 \\ NH \cdot HCl \end{array}.$$

Das Hydrochlorid stellt farnkrautähnliche Kristalle dar. Smp. 268° unter Zersetzung. Löslich in ungefähr 30 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Die freie Base (Smp. 91°) ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist u. dgl., auch in Ammoniak. Von Fällungen seien erwähnt: Kaliumbichromat mit gelbem, Kaliumpermanganat mit violettem, rasch braun werdendem Niederschlag.

Ueber andere Eigenschaften vgl. S. 744 u. 748.

Pikrat $C_{21}H_{24}N_4O_9 = C_{15}H_{21}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Schmale Blätter mit gezacktem Rand. Smp. 230°.

Trennung von anderen Verbindungen.

Die freie Base läßt sich im Stas-Ottoschen Gang aus alkalischer Lösung ausschütteln.

[1]) K. Heß, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 46 (1913) 4104.

Unterscheidung von Cocain, Eucain A[1]) und Eucain B (Parsons, Eigel).

	Cocain	Eucain A	Eucain B
Ein Tropfen der 1%igen Lösung mit 10%iger Jodkaliumlösung	Kein Niederschlag	Seidenglänzende Kristalle	Kein Niederschlag
Ein Tropfen einer 1%igen Lösung mit 5%iger Sublimatlösung	Niederschlag	Niederschlag	Kein Niederschlag
Ammoniak	Fällung in überschüssigem Ammoniak leicht löslich	Fällung in überschüssigem Ammoniak schwer löslich	Fällung in überschüssigem Ammoniak leicht löslich
Konzentrierte Kaliumbichromatlösung zu ca. 0,5%iger Lösung	Fällung erst auf Zusatz von Salzsäure	Citronengelber, kristallinischer Niederschlag, durch Zusatz von Salzsäure stärker werdend	Fällung erst auf Zusatz von Salzsäure

Stovain (Chlorhydrat des Benzoyläthyldimethylaminopropanols)

$$C_{14}H_{21}NO_2 . HCl = \begin{array}{c} HCl \\ \cdot \\ N . (CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_2H_5C . O(C_6H_5CO) \\ | \\ CH_3 \end{array} .$$

Anästhetikum.

Das Hydrochlorid ist ein weißes kristallinisches Pulver. Smp. 175°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast unlöslich in Aether. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, schmeckt bitterlich und macht die Zunge vorübergehend unempfindlich (die freie Base ist ein farbloses Oel, das aus dem Hydrochlorid durch Kalilauge abgeschieden wird).

Fällungen treten unter anderem ein mit Sublimat und Jodkalium. Die Lösung trübt sich auch mit Chlorwasser. Von Nitrokörpern sind empfindlich: Hexanitrodiphenylamin (1 : 14 000—15 000), Trinitrophloroglucin (1 : 3000—4000), weniger Pikrinsäure (1 : 1100—1200).

Pikrat $C_{20}H_{24}N_4O_9 = C_{14}H_{21}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$. Tafelförmige Kristalle. Smp. 115—116,5°.

---

[1]) Eucain A = Benzoyl-N-Methyltetramethyl-γ-oxypiperidincarbonsäuremethylester = $C_{19}H_{27}NO_4$. Smp. 104°.

Reaktionen:

1. Wird 0,05 g Stovain mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Salzsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbad vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser stechendriechender Sirup. Auf Zusatz von 1 ccm weingeistiger Kalilauge tritt bei abermaligem vorsichtigem Eindampfen ein an Fruchtäther erinnernder Geruch auf (Zernik)[1].

2. Nachweis der Benzoylgruppe vgl. Cocain.

3. Ein Gemisch von Stovain und Calomel färbt sich, mit verdünntem Weingeist befeuchtet, allmählich schwarz (Zernik)[1].

4. Erhitzt man 0,05 g Stovain mit 2,5 g Eisessig und 0,5 g Bleiperoxyd zum Sieden, schichtet dann das Filtrat auf eine Lösung von 1 Tropfen Phenol in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Grenzfläche ein orangeroter Ring auf.

Unterscheidung von anderen Anästheticis siehe S. 746 und 748.

Alypin (Hydrochlorid des Benzoyl-1,3-tetramethyldiamino-2-äthylisopropanols) $C_{16}H_{26}N_2O_2 . HCl =$

$$\begin{array}{c} CH_2 . N(CH_3)_2 \\ | \\ C . O(C_6H_5CO) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_2H_5 \quad CH_2 . N(CH_3)_2 . HCl \end{array}$$

Das Hydrochlorid ist ein weißes, kristallinisches, hygroskopisches Pulver. Smp. des bei 100° getrockneten ca. 170°. Außer in Wasser auch in Weingeist und Chloroform gut löslich. Schmeckt bitterlich und macht die Zunge vorübergehend unempfindlich. Das Nitrat hat den Smp. 159° (163°). Die freie Base ist ein Oel, das in Weingeist und Aether leicht löslich ist.

Pikrat $C_{22}H_{29}N_5O_9 = C_{16}H_{26}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Schmale kleine Prismen. Smp. 195—197°.

Reaktion mit Calomel und Nachweis der Benzoylgruppe wie Stovain.

Die 1%ige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Erhitzen Eisenhydroxyd abscheidet.

Trennung von anderen Verbindungen.

Wird im Stas-Ottoschen Gang aus alkalischer Lösung ausgeäthert.

---

[1]) Zernik, Apotheker-Ztg. **20** (1905) 174.

Unterschiede von Alypin, Stovain und Cocain (Zernik).

	Cocain	Stovain	Alypin
1. Je 1 ccm der 1%igen wäßrigen Lösung versetzt mit je 10 Tropfen: a) 10%iger Kaliumjodidlösung	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Starker weißer Niederschlag
b) gesättigter Natriumbicarbonatlösung	Allmähliche Abscheidung eines kristallinischen Niederschlags	Starke weiße Trübung	Keine Veränderung
2. Die Lösung von 0,1 g Substanz auf Zusatz von 5 Tropfen 1%iger Kaliumpermanganatlösung	Violetter kristallinischer Niederschlag. Flüssigkeit nach 3/4 Stunden unverändert violett	Flüssigkeit zunächst klar, nach 3/4 Stunden völlige Entfärbung unter Abscheidung von Manganoxyduloxyd	Violetter kristallinischerNiederschlag, der sich bald unter Abscheidung von Manganoxyduloxyd zersetzt
3. 5 ccm der 1%igen wäßrigen Lösung werden mit 5 Tropfen 5%iger Kaliumbichromatlösung versetzt	Keine Veränderung; auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag	Keine Veränderung	Gelber kristallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure verschwindet

Novocain (Hydrochlorid des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanols) $C_{13}H_{20}N_2O_2 . HCl = C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{COO . CH_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2HCl\ (4)}$.

Das Hydrochlorid bildet Nädelchen vom Smp. 156°. Löslich mit neutraler Reaktion in gleichen Teilen Wasser und etwa 30 Teilen Weingeist. Geschmack schwach bitter, anästhesiert die Zunge.

Die freie Base fällt aus der wäßrigen Lösung durch Hydroxyde und Carbonate der Alkalien, nicht durch Bicarbonat aus. Farbloses, bald kristallinisch werdendes Oel, das auch aus verdünntem Weingeist mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisiert, wasserfrei in glänzenden Prismen aus Aether oder Ligroin. Smp. der wasserhaltigen Base 51°, der wasserfreien 58—60°.

Die allgemeinen Alkaloidfällungsmittel, auch Goldchlorid und Quecksilberchlorid geben Niederschläge. Von Nitrokörpern ist Hexanitrodiphenylamin (1 : 30000—35000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 1400—1500). Letztere und Trinitrophlorogluzin geben Niederschläge, die nach einiger Zeit kristallinisch werden. Palladiumchlorür ruft in der 1%igen Lösung eine Fällung hervor, die sich zunächst wieder löst, auf Zusatz von mehr Reagens aber ausfällt.

Pikrat $C_{19}H_{23}N_5O_9 = C_{13}H_{20}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 153—154°.

Reaktionen: 1. Versetzt man die Lösung von 0,1 g Novocain in 5 ccm Wasser mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Nitritlösung, so fällt auf Zusatz von Natronlauge ein gelblicher bis bräunlicher Niederschlag in öligen Tropfen aus. Fügt man dazu eine alkalische Lösung von β-Naphthol, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag (die Flüssigkeit nimmt auch ohne Zusatz von Naphthol allmählich rote Färbung an).

2. Mit Chlorwasser tritt gelbe, mit Bleiperoxyd und Eisessig in der Kälte langsam braune, in der Hitze rasch braunrote Färbung ein.

3. Ein mit verdünntem Weingeist befeuchtetes Gemisch von Novocain und Calomel schwärzt sich.

Mikrochemie (A. Grutterink)[1]. 1. Dinitrobenzoesäure bildet in Lösungen 1 : 500 sofort, in schwächeren (bis 1 : 2000) Lösungen nach Streichen mit der Platinnadel stark doppelbrechende und stark dichroitische (hellgelb-orangegelb) Prismen. 2. Trinitrobenzoesäure erzeugt sehr stark polarisierende Nadeln (in Lösungen 1 : 1000 ohne weiteres, in schwächeren während des Eintrocknens).

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann im Stas-Ottoschen Verfahren aus alkalischer Lösung ausgeäthert werden.

Acoin (Hydrochlorid des Di-p-anisylmonophenetylguanidins)

$$C_{23}H_{25}N_3O_3 . HCl = C \begin{cases} NH . C_6H_4 . OCH_3 \\ N . C_6H_4OC_2H_5 \\ NH . C_6H_4O . CH_3 . HCl \end{cases} .$$

Weißes, geruchloses Kristallpulver. Smp. 176°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Schmeckt bitter und anästhesiert die Zunge. Niederschläge mit Alkaloidfällungsmitteln.

Reaktion. Gibt die Indophenolreaktion (vgl. S. 541), wenn man vorher mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt hat (Gadamer)[2].

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann im Stas-Ottoschen Gang aus alkalischer Lösung ausgeäthert werden.

Unterscheidung von anderen Anästheticis siehe S. 748.

---

[1] Grutterink, l. c. S. 88.

[2] Gadamer, l. c. S. 584.

Holocain (Hydrochlorid des p-Diäthoxyäthenyldiphenylamins)

$$C_{18}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl = CH_3C \begin{matrix} N \cdot C_6H_4OC_2H_5 \\ NH \cdot C_6H_4OC_2H_5 \cdot HCl \end{matrix}.$$

Das Hydrochlorid ist ein weißes geruchloses Kristallpulver. Smp. 189°. Löslich in 45 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist. Reaktion der Lösung neutral. Geschmack schwach bitter, anästhesiert vorübergehend die Zunge.

Die freie Base schmilzt bei 117° (121°). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Fällungen mit Alkaloidfällungsmitteln.

Gibt die Indophenolreaktion wie Acoin (siehe oben).

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann im Stas-Ottoschen Gang aus alkalischer Lösung ausgeäthert werden.

Anhang: ***Euphthalmin*** $C_{17}H_{25}NO_3$ =

C_6H_5 · CHOH · CO · O — H > C ; Ring: CH_2, CH_2, $(CH_3)_2>C$, $C<^{H}_{CH_3}$, $N \cdot CH_3$

(N-Methyl-α-methyl-α'-dimethyl-γ-phenylglykolyl-oxypiperidin). Mydriatikum, kein Anästhetikum. Smp. der freien Base 113°, des Hydrochlorids 183°.

Unterschiede von Cocain, A- und B-Eucain, Stovain, Holocain, Acoin, Euphthalmin (Seiter und Enger)[1].

	Cocain	Eucain A	Eucain B	Stovain	Holocain	Acoin	Euphthalmin
$AuCl_3$	Farnartige Kristalle	Zweigartige Kristalle	Amorpher Niederschlag	Verzweigte Kristalle	Amorpher Niederschlag	Amorpher Niederschlag	Kein Niederschlag
$PtCl_4$	Federige Kristalle	Feine Nadeln	Blätter, Würfel u. Rosetten	Kein Niederschlag	Kleine Sterne	Amorpher Niederschlag	Kein Niederschlag
$KMNO_4$	Violettrote Blättchen. Reduktion langsam	Keine Kristalle. Reduktion langsam	Keine Kristalle. Reduktion langsam	Keine Kristalle. Reduktion langsam	Keine Kristalle. Sofortige Reduktion	Keine Kristalle. Sofortige Reduktion	Keine Kristalle. Sofortige Reduktion

[1]) Seiter u. Enger, nach Pharm. Zentralh. 52 (1911) 168.

	Cocain	Eucain A	Eucain B	Stovain	Holocain	Acoin	Euphthalmin
H_2CrO_4	Feine Nadeln. Keine Reduktion	Weder Kristalle noch Reduktion	Weder Kristalle noch Reduktion	Weder Kristalle noch Reduktion	Weder Kristalle noch Reduktion	Keine Kristalle. Niederschlag und Lösung braun	Kein Niederschlag
Chlorwasser	Kein Niederschlag	Milchige Trübung	Dichte Trübung	Leichte Trübung	Gelbe Trübung	Niederschlag braun, Lösung weinfarben	Kein Niederschlag

Alkaloid der Myrtaceen.

Pelletierin $C_8H_{15}NO$. Kommt mit mehreren Nebenalkaloiden in Wurzel- und Stammrinde von *Punica granatum*, dem Granatbaum, vor.

Farblose, an der Luft sich bräunende, ölige Flüssigkeit. Sdp. 195° (unter teilweiser Zersetzung). Spez. Gew. 0,988° (0°).

Starke Base, die mit Salzsäure Nebel bildet. Leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, auch in Wasser löslich. Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Dreht nach rechts, das Sulfat nach links ($[\alpha]_D = -30°$).

Platinchlorid fällt nicht, dagegen andere Alkaloidfällungsmittel, auch zahlreiche Nitroverbindungen. Tetranitrophenolphthalein (1 : 800 bis 900) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 50000—55000) sind empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 1000—1100). Die Fällung mit Kaliumwismutjodid ist kristallinisch.

Chloroaurat $C_8H_{16}NO . AuCl_4$. Smp. 62°.

Alkaloide der Leguminosen.

Cytisin (Ulexin, Sophorin, Baptitoxin) $C_{11}H_{14}N_2O$. In den Samen von *Ulex-*, *Cytisus-* und *Sophoraarten*, von *Anagyris foetida* und *Euchresta Horsfieldii* und in der Wurzel von *Baptisiaarten*, auch in Blüten und Blättern von *Cytisusarten* (Goldregen).

Farblose Prismen. Smp. 152—153°. Bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Weingeist, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether, Amylalkohol, Aceton, sehr schwer in kaltem Ligroin, besser in heißem.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{17} = -119,57°$ (in ca. 2%iger Lösung). Reaktion stark alkalisch.

Cytisin wirkt brechenerregend und ist ein Krampfgift.

Von Fällungsmitteln sind empfindlich: Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure. Auch Bromwasser gibt eine Fällung, die orangegelb ist und die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$ besitzt.

Chloroaurat $C_{11}H_{15}N_2O \cdot AuCl_4$. Rotbraune Nadeln. Smp. 212 bis 213° unter Schäumen. Sehr wenig in heißem Wasser löslich.

Reaktionen: 1. Uebergießt man das freie Alkaloid oder eines seiner Salze mit einer Ferrisalzlösung, so entsteht eine rote Färbung. Fügt man der rot gefärbten Lösung einige Tropfen einer Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so verschwindet die Farbe. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Lösung blau. Grenze 1/20 mg Cytisin (v. d. Moer)[1]). Die Reaktion verläuft am besten, wenn auf 1 Molekül Cytisin ein Atom Fe und zwei Atome O vorhanden sind (Gorter)[2]). Bei unbekannten Verhältnissen ist vorsichtiger Zusatz von Fe und H_2O_2 anzuraten. Durch Alkalien oder Natriumacetat geht die blaue Färbung in eine violettrote über, diese durch Säure wieder in blaue.

2. Man erwärmt mit der doppelten Menge konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad. Die nach der Reaktion rotgelbe oder braune Lösung läßt mit Wasser Nitronitrosocytisin $C_{11}H_{12}ON(NO_2)N\text{-}NO$ ausfallen. Dieses stellt aus 50%igem Weingeist kristallisiert gelbliche Schuppen vom Smp. 242—244° dar.

Mikrochemie: 1. Brechungsindices 1,73 und 1,64 (Kley)[3]).

2. Die angesäuerte Lösung wird mit einem Ueberschuß von Jodnatrium und so viel Platinchlorid versetzt, daß sie eine schwach rötliche Färbung annimmt. Bei freiwilligem Verdunsten entsteht dann eine flockige Trübung und dann Sträuße und Sterne von blaugrauen, schwach dichroitischen Nadeln und schwertförmigen Blättern, in auffallendem Licht metallisch bronzegelb (Behrens)[4]).

3. Mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure entstehen bei gelindem Erwärmen farblose, schwach polarisierende, quadratische Tafeln und daraus aufgebaute Kreuze und Knollen (Behrens).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Cytisin läßt sich bereits aus saurer Lösung durch Chloroform extrahieren. Einen Teil des Verdampfungsrückstands des Chloroforms

---

[1]) v. d. Moer, Arch. d. Pharm. **229** (1891) 57; Zeitschr. f. anal. Chem. **34** (1895) 648.

[2]) Gorter, Arch. d. Pharm. **233** (1895) 527.

[3]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[4]) Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse Org. T. III, 60.

prüft man mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure. Gibt der Rückstand damit eine Violettfärbung, aber weder mit konzentrierter Schwefelsäure, noch mit Erdmanns Reagens eine Färbung, so kommen nur noch vier Alkaloide in Betracht: Cytisin, Theobromin, Aspidospermin und Cinchonin. Färbt dann Eisenchlorid rot, so handelt es sich wahrscheinlich um Cytisin, das mann dann durch die v. d. Moersche Reaktion nachweist (Gorter).

Anagyrin $C_{15}H_{22}N_2O$. Neben Cytisin in den Samen von *Anagyris foetida*.

Firnis, der in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, schwer in absolutem Aether und Ligroin. Ist in seinem Verhalten dem Cytisin ähnlich und gibt auch die v. d. Moersche Reaktion.

Chloroaurat $C_{15}H_{22}N_2O \cdot AuCl_4$. Gelber kristallinischer Niederschlag. Smp. 209° (210—211°).

Mikrochemie: 1. Mit Platinchlorid hellgelbe, sehr oft sternartig verwachsene Kristalle. Polarisation stark. Auslöschung schief. Auslöschungswinkel 18° (Bolland).

2. Mit Merkurichlorid farblose Stäbchen, einzeln oder zu sternartigen, igel- oder warzenartigen Formen verwachsen. Polarisation ziemlich stark. Auslöschung gerade (Bolland)[1].

Unterschiede von Anagyrin und Cytisin.

1. Aus der Lösung der Hydrochloride wird Anagyrin durch Merkurichlorid als $C_{15}H_{22}N_2O \cdot HCl \cdot HgCl_2$ gefällt, Cytisin nicht.

2. Pikrinsäure fällt auch aus verdünnter Lösung Cytisin, aber nicht Anagyrin.

Spartein (Lupinidin)

$$C_{15}H_{26}N_2 = \begin{array}{ccccccc} & CH & & & & CH & \\ C_2H & CH_2 & CH - CH_2 - CH & & & CH_2 & CH_2 \\ & | & & & & | & \\ C_2H & CH_2 & CH_2 & & CH_2 & CH_2 & CH_2 \\ & N & & & & N & \end{array}.$$

Im Besenginster (*Spartium scoparium*) und den Samen von *Lupinus luteus* und *niger*.

Farbloses Oel. Sdp. 311—311,5° (723 mm); 180—181° (20 mm). Spez. Gew. 1,0199 (20°). $n_D = 1,5291$.

---

[1]) Bolland, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Mathem.-naturw. Kl. 119, Abt. IIb, Dezember 1910.

In Wasser schwer, in Weingeist, Aether und Chloroform leicht, in Benzol und Ligroin nicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Linksdrehend. $[\alpha]_D = -14,6^0$ (in weingeistiger Lösung). Geruch anilinähnlich. Stark alkalisch. Wirkt narkotisch.

Niederschläge entstehen unter anderem mit Jodjodkalium, Bromwasser, Merkurichlorid und Platinchlorid. Silikowolframsäure gibt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung noch eine Fällung in der Verdünnung 1 : 500000.

Pikrat $C_{27}H_{32}N_8O_{14} = C_{15}H_{26}N_2 . 2(C_6H_3N_3O_7)$. Lange gelbe Nadeln (aus heißem Weingeist), schwer löslich in Wasser und Weingeist.

Chloroplatinat $C_{15}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$. Rhombische Prismen (aus Salzsäure), sehr schwer in Wasser und Weingeist löslich. Smp. 243° (unter Schäumen), nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 239°.

Reaktionen: 1. 0,01 g Sparteinsulfat benetzt man auf einem Streifen Filtrierpapier mit einem Tropfen gelbem Schwefelammonium und läßt bei Zimmertemperatur eintrocknen: dunkelbrauner Fleck (Soldaini-Jorissen)[1].

2. Man löst Sparteinsulfat in möglichst wenig Wasser und schüttelt nach Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Natronlauge mit etwa 10 ccm Aether aus, den man (ohne Wasser) in ein trockenes Reagenzglas abgießt. Man löst darin (oder direkt in der ätherischen Lösung des freien Alkaloids) durch einminutiges Schütteln 1—2 cg Schwefel und leitet dann Schwefelwasserstoff ein. Es entsteht ein voluminöser lebhaft roter Niederschlag, der auf Wasserzusatz verschwindet. Grenze: 0,01 g Sulfat. Coniin gibt bei gleicher Behandlung einen orangen, Atropin einen gelben Niederschlag (Jorissen).

Mikrochemie: Mit Ferrocyankalium und Salzsäure bei gelindem Erwärmen farblose Rauten (spitzer Winkel 87°), eventuell Kreuze und Gitter (Behrens)[2].

Lupinenalkaloide. In Lupinensamen kommen außer Spartein (siehe oben) noch mehrere Alkaloide vor: Lupinin in den Samen von *Lupinus luteus* und *niger*, Lupanin allein in *L. angustifolius* (blaue Lupine), neben Oxylupanin in *L. perennis,* außerdem in *L. albus.*

Lupinin $C_{10}H_{19}NO$. Farblose rhombische Kristalle. Smp. 67 bis 68°. Sdp. 255—257°. In kaltem Wasser leichter löslich als in

---

[1]) Soldaini, Arch. d. Pharm. **231** (1893) 327; Jorissen, Journ. Pharm. Chim. [7] **4** (1911) 251.

[2]) Behrens, Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 348.

heißem, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol. Linksdrehend.

Geruch angenehm fruchtartig, Geschmack bitter. Giftigkeit gering.

Wird durch Merkurichlorid aus schwach saurer Lösung nicht gefällt (Unterschied von Spartein).

Chloroplatinat $C_{20}H_{40}N_2O_2 . 2 HCl . PtCl_4 + H_2O$. Gipsähnliche Kristalle, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist.

Mikrochemie: 1. Mit Goldchlorid goldgelbe Prismen und Plättchen, am öftesten einzeln, selten verwachsen. Polarisation ziemlich stark. Auslöschung gerade (Bolland)[1].

2. Brombromkalium: Gelbe dünne Plättchen, unvollkommen ausgebildet, gut polarisierend (Bolland)[1].

d-Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. Farblose Nadeln. Smp. 44°, meist aber farbloser Sirup. Löslich in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, schwer in Ligroin. Rechtsdrehend.

Geruch schwach coniinartig. Geschmack bitter. Reaktion alkalisch.

Mit Salzsäure tritt Bildung von Nebel ein.

Chloroaurat $C_{15}H_{25}N_2O . AuCl_4$. Nadeln. Smp. 199—200°. Schwer in Wasser löslich.

Rhodanid $C_{15}H_{24}N_2O . CNSH$. Hellgelbe Kristalle. Smp. 189 bis 190°.

Das inaktive Lupanin, das neben d-Lupanin in den Samen der weißen Lupine vorkommt, bildet monokline Kristalle. Smp. 99°. Die wäßrige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Oxylupanin $C_{15}H_{24}N_2O_2 + 2 H_2O = C_{15}H_{23}N_2O . OH + 2 H_2O$. Rhombische Prismen. Smp. 76—77°, entwässert bei 172°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, schwer in Aether. Dreht nach rechts.

Chloroaurat $C_{15}H_{24}N_2O . OH . AuCl_4$. Nadeln. Smp. 205 bis 206°. Schwer in Wasser löslich.

Physostigmin (Eserin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$. In den Kalabarbohnen (*Physostigma venenosum*) und anderen Physostigmaarten, in den ersteren neben Eseridin.

Rhombische, farblose Kristalle (aus Benzol). Smp. 105—106°; 103—105° (bei langsamem Erhitzen). Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol.

---

[1]) Bolland, l. c. (S. 751 Anm. 1).

Linksdrehend. Geschmacklos. Reaktion der Lösungen alkalisch. Lähmt das zentrale Nervensystem und verkleinert die Pupille. Das Alkaloid und besonders seine Lösungen färben sich durch Luft und Licht leicht rot, rasch beim Erhitzen.

Von den Fällungsmitteln sind empfindlich: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium und Kaliumwismutjodid. Von Nitrokörpern sind Trinitrothymol (1 : 700—800), Trinitrophlorogluzin (1 : 1000—1100), Tetranitrophenolphthalein (1 : 3000—4000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 7000—8000) empfindlicher als Pikrinsäure. Mit Trinitrophlorogluzin entstehen nach ungefähr 12 Stunden rotgelbe verzweigte Kristallbüschel (Rosenthaler und Görner)[1]).

Durch Einwirkung verdünnter Säuren geht Physostigmin in Eseridin über; durch Alkalien entstehen Methylamin, CO_2 und Eserolin $C_{13}H_{18}N_2O$.

Chloroaurat $C_{15}H_{25}N_3O_2(AuCl_4)_2$. Aus der Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure durch tropfenweisen, unter Schütteln erfolgenden Zusatz 5%iger Goldchloridlösung. Erst ölig, dann schöne gelbe Blättchen. Smp. 163—165° (Zersetzung). Wird durch Wasser zersetzt.

Chloroplatinat $C_{15}H_{23}O_2N_3 \cdot PtCl_6$. Aus der Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure durch Zusatz 10%iger Platinchloridlösung. Orangegelbe, sternförmig gruppierte Nädelchen. Zersetzt sich von 180° ab unter Schwarzfärbung.

Doppelsalz mit Quecksilberjodid $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot HJ \cdot Hg_2J_2$. Durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid als rötlichweißer Niederschlag, aus Alkohol kleine Prismen. Smp. 70°.

Reaktionen: 1. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, bald in Grün übergehender Farbe.

2. Die gelbe Lösung in Salpetersäure hinterläßt beim Abdampfen einen rötlichen Rückstand, der bei längerem Erwärmen grün wird und sich mit gleicher Farbe in Wasser löst (Formánek)[2]).

3. Mit Jodsäurelösung tritt allmählich, schärfer beim Erwärmen veilchenblaue Färbung auf (Grenze: 1 Tropfen einer 0,1%igen Lösung).

4. Dampft man mit Ammoniak auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt bei sehr geringen Mengen Alkaloid ein grünlicher, bei etwas mehr ein blauer Rückstand. Dieser löst sich in Weingeist mit blauer Farbe (Absorptionsstreifen im Rot), Zusatz von Säure bewirkt Umschlag in Rot und Fluoreszenz (Absorptionsstreifen im Gelb).

---

[1]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910) 350.

[2]) Formánek, nach Pharm. Zentralh. **36** (1897) 600.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Rückstand mit grüner Farbe, die durch Weingeist in Rot übergeht und wieder erscheint, wenn man den Weingeist verdunstet hat.

5. 1 Tropfen einer Physostigminlösung bringt man mit 1 Tropfen 5%iger Kalilauge auf einer weißen Porzellanplatte zusammen. An der Berührungsstelle entsteht eine Rötung (von Rubreserin), die nach einigen Minuten ihren höchsten Grad erreicht. Empfindlichkeit 1/1000 mg. Die angetrocknete orangegelbe Masse löst sich in Wasser mit roter Farbe (W. Eber)[1].

6. Diazotierte Sulfanilsäure bildet mit Physostigmin einen roten (Disazo-)Farbstoff (F. Eißler)[2].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Da Physostigmin durch Alkalien leicht zersetzt wird, so empfiehlt es sich, wenn Verdacht auf Physostigmin vorliegt (z. B. infolge Färbung der Lösung), mit Natriumbicarbonat zu versetzen und dann etwa mit Chloroform oder Aether auszuschütteln. Auch unnötige Behandlung mit Säuren ist zu vermeiden.

Vor den chemischen Reaktionen ist die Einwirkung aufs Auge (besonders der Katze) zu versuchen.

Eseridin $C_{15}H_{23}N_3O_3$. Tetraeder. Smp. 132°. Sehr schwer in Wasser löslich, leichter in Weingeist, Aether u. dgl. Verhält sich gegen Reagentien im allgemeinen wie Physostigmin, in das es beim Erhitzen mit verdünnten Säuren übergeht. Reduziert rasch ammoniakalische Silberlösung (Unterschied von Physostigmin).

Alkaloide der Loganiaceen.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$. In den Brechnüssen, den Samen von *Strychnos nux vomica* und anderen Teilen derselben Pflanze und anderer Strychnosarten, meist neben Bruzin.

Rhombische Prismen (aus Weingeist). Smp. 268°. Löslich in 6600 Teilen kaltem und 2500 Teilen siedendem Wasser, in 160 Teilen kaltem und 12 Teilen siedendem Weingeist von 90%, 6 Teilen Chloroform, 165 Teilen Benzol, 155 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 180 Teilen Amylalkohol, 1250 Teilen Aether; ferner bei 20° in 5 Teilen Anilin, 66,6 Teilen Pyridin, 143 Teilen Piperidin und

[1] Eber, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 135.
[2] Eißler, Biochem. Zeitschr. 46 (1911) 502.

60 Teilen Diäthylamin (M. Scholtz)[1]. Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -114,7^0$ (in 0,25%iger weingeistiger Lösung).

Geschmack intensiv bitter. Erregt Starrkrampf.

Reaktion alkalisch.

Von den einfachen Salzen ist das Nitrat sehr schwer löslich.

Von Fällungsmitteln sind in schwach salpetersaurer Lösung sehr empfindlich: Kaliumwismutjodid (1 : 400000), Kaliumquecksilberjodid (1 : 100000), Phosphorwolframsäure (1 : 100000). Auch Chlor- und Bromwasser geben Fällungen. Von den Nitrokörpern sind Trinitrothymol (1 : 10000—11000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 10000 bis 11000) empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 9000—10000). Charakteristisch sind die mit Dinitrokresol entstehenden Kristalle. Sie scheiden sich erst nach etwa 1 Stunde langsam aus der zuerst emulsionsartig getrübten Lösung ab und bilden rote, zentrisch gruppierte Kristallnadelbüschel (Rosenthaler und Görner)[2].

Läßt man eine weingeistige Lösung von Strychnin und Ammoniumpolysulfid oder eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte weingeistige Strychninlösung stehen, so scheiden sich orangerote Nadeln der Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2S_6$ aus, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Pikrolonat $C_{31}H_{30}N_6O_7 = C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_{10}H_8N_4O_5$. Zersetzungspunkt 286°.

Pikrat $C_{27}H_{25}N_5O_9 = C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_6H_3N_3O_7$. Beginnt sich bei 240° zu bräunen, völlig zersetzt etwa bei 270°.

Reaktionen: 1. Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt nach Zusatz kleiner Partikelchen geeigneter Oxydationsmittel (Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Ceroxyduloxyd, Ammoniumvanadinat u. a.) blaue oder blauviolette Färbung[1]), die gewöhnlich in Streifen zunächst dem Oxydationsmittel auftritt, wenn man dieses mit dem Glasstab durch die Flüssigkeit bewegt. Man kann die Reaktion auch so ausführen, daß man das Alkaloid in chromsäure- oder permanganathaltige Schwefelsäure einträgt.

Oder aber man stellt sich zunächt das Chromat her, indem man entweder das durch ein wenig Säure in Lösung gebrachte Alkaloid mit Bichromat fällt oder indem man das in einem Uhrglas befindliche Alkaloid mit verdünnter Chromatlösung übergießt, die Flüssigkeit abgießt und mit Wasser nachwäscht. Das Chromat übergießt man dann

---

[1]) M. Scholtz, l. c. (siehe S. 672, Anm. 2).

[2]) Rosenthaler u. Görner, Zeitschr. f. anal. Chem. 49 (1910) 351.

mit konzentrierter Schwefelsäure, worauf die charakteristische Färbung eintritt.

Nimmt man Vanadinschwefelsäure (Mandelins Reagens), so geht die anfangs blauviolette Färbung in Johannisbeerrot über, eine Färbung, die durch Uebersättigen mit Alkali noch intensiver wird.

2. Eine salzsaure Strychninlösung wird mit etwas Zinkstaub reduziert. Die nach Aufhören der Gasentwicklung abfiltrierte Flüssigkeit gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (Tafel)[1]) (nicht sehr empfindlich).

3. Man dampft mit rauchender Salpetersäure ab und befeuchtet den Rückstand mit weingeistiger Kalilauge. Es tritt tiefviolette Färbung ein, ähnlich wie bei der Vitalischen Atropinreaktion (siehe S. 682).

4. Eine Lösung des Strychnins in verdünnter Salzsäure, die man mit einer Spur Salpetersäure erhitzt, färbt sich blutrot. Kocht man die Lösung von Strychninnitrat mit ein wenig verdünnter Salzsäure kurz auf und unterschichtet nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Grenzfläche ein roter Ring auf und beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit rot. Eine Vorbehandlung mit Zink (siehe 5.) ist entbehrlich.

5. 4 ccm der 5—10 mg Strychnin enthaltenden Lösung werden mit 4 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18) und 2—3 g Zinkstückchen aufgekocht. Nach einigen Minuten wird abgegossen und erkalten gelassen. Zu 2 ccm dieser Flüssigkeit setzt man 1 Tropfen 0,1%ige Natriumnitritlösung und schüttelt. Die sich sofort rot färbende Flüssigkeit zeigt zwei Absorptionsbänder im Grünblau ($\lambda = 495$ und 510).

Fügt man zu dem Rest der hydrierten Flüssigkeit 1—2 Tropfen Bromwasser, so entsteht (noch mit 0,01 g Strychnin im Kubikzentimeter Lösung) eine prächtig purpurrote Färbung, mit 5—6 Tropfen Bromwasser ein Niederschlag, der durch Weingeist mit violettroter Farbe in Lösung geht (Absorptionsspektrum im Gelb bei $\lambda = 550$).

Die Färbungen verschwinden mit Zinnchlorür und kehren dann durch Erhitzen oder Wasserstoffperoxyd wieder zurück (Malaquin[2]), Denigès)[3]).

Mikrochemie: 1. Aus möglichst neutraler Lösung der Salze fällt Natriumcarbonat kurze rhombische Prismen, aus verdünnteren Lösungen (1 : 4000) auch längere Kristalle, meistens Trapeze mit

---

[1]) Tafel, Ann. Chem. **301** (1898) 285; Lenz, Pharm. Ztg. **43** (1898) 786.

[2]) Malaquin, Journ. Pharm. Chim. [6] **30** (1909) 546.

[3]) Denigès, Journ. Pharm. Chim. [7] **9** (1911) 537.

spitzem Winkel von 55°, seltener gestreckte Sechsecke mit Winkel 110°. Die mittelstarke Doppelbrechung ist positiv, die Auslöschung gerade (Behrens)[1]. Brechungsindices 1,73 und 1,63 (Kley)[2].

2. Mit Pikrinsäure entstehen in schwach essigsaurer Lösung zunächst Kügelchen, aus denen goldgelbe, sichelförmig gekrümmte Federn mit dichten und dicken Fahnen hervorgehen, die zu mehreren aus dem nämlichen Grunde ausstrahlen (Zenetti)[3]. Die Kristallisation tritt rasch ein.

3. Kaliumferrocyanid bewirkt in salzsaurer Lösung Bildung von blaßgelben Täfelchen und Prismen, die gewöhnlich zu zweien unter einem Winkel von 120° verwachsen und zu flügelähnlichen Gebilden ausgestaltet sind (Behrens)[1]. Bei Gegenwart von Bruzin sind sie vorwiegend sternförmig, wenig gezackt und gefiedert.

4. p-Nitrobenzoesäure läßt in Lösungen 1 : 500 bis 1 : 1000 erst Prismen entstehen, dann wachsen an einem Ende Bürsten und Haare hervor, so daß das Ganze einer Kompositenfrucht mit Pappus ähnlich sieht (A. Grutterink)[4].

5. Trinitrobenzoesäure läßt in Lösungen 1 : 4000 sofort und immer, wenn das Objektglas mit der Platinnadel berührt wird, große Prismen, bisweilen mit hemimorphem Habitus, entstehen, die meist zu wenigstrahligen Sternen verwachsen. Doppelbrechung sehr stark. Auslöschung fast gerade (A. Grutterink)[4].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird Strychnin aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt, am besten mit Chloroform. Neben den chemischen Reaktionen, von denen die mit Oxydationsmitteln (1) am empfindlichsten sind, und den mikrochemischen kann auch der physiologische Versuch herangezogen werden.

Nachweis neben Bruzin.

Da Bruzin und Strychnin gewöhnlich gemeinsam auftreten, so wird man häufig Strychnin neben Bruzin nachweisen müssen. In

---

[1]) Behrens, l. c. S. 67.

[2]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[3]) Zenetti (Festschr. f. d. deutschen Apothekerverein [Straßburg i. E. 1897] S. 72) züchtet auf dem Objektträger. Er bringt auf ihn je einen Tropfen der Substanz und des Reagens, läßt das Deckglas vorsichtig darauffallen und schließt mit Asphaltlack ein.

[4]) Grutterink, l. c. S. 61.

diesem Fall versagt ein Teil der Reaktionen, auch der mikrochemischen. Brauchbar sind in diesem Fall folgende[1]):

1. Man fällt mit Chlorwasser. Das nach vorübergehender, durch Bruzin verursachter Rotfärbung abfiltrierte Chlorstrychnin gibt mit Bichromat und Schwefelsäure die Violettfärbung (Beckurts)[2]).

2. Die Reaktion mit Mandelins Reagens (siehe S. 757).

3. Man trennt die Alkaloide durch Behandeln mit absolutem Weingeist, worin das Strychnin fast unlöslich ist, oder man fällt das Strychnin aus essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat. Der Niederschlag gibt dann mit Schwefelsäure die Violettfärbung.

4. Man zerstört das Bruzin, indem man das in 15 ccm 3%iger Schwefelsäure gelöste Alkaloidgemisch mit 3 ccm einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) und Wasser 10 Minuten stehen läßt. Man macht dann mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Chloroform das Strychnin aus.

5. Von den mikrochemischen Reaktionen werden die mit Natriumcarbonat und Kaliumferrocyanid (siehe S. 757 u. 758) wenig durch Bruzin beeinflußt.

6. Strychnin läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen von Bruzin wegsublimieren. Einwirkung von Ammoniak läßt dann die typischen Kristalle hervortreten (A. Grutterink)[3]).

7. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit ein wenig Salpetersäure versetzt, worauf die vom Bruzin herrührende Rotfärbung auftritt. Ist letztere verschwunden, so erhält man durch ein Körnchen Kaliumpermanganat die vom Strychnin verursachte Blaufärbung.

Trennung des Strychnins von Cocain und Atropin (Garsed-Fuller)[4]).

Man nimmt das Gemisch mit weingeistiger n/5-Kalilauge auf, erhitzt nach Zufügen von gleichviel Wasser und 2/3 Teilen Weingeist eine Stunde auf dem Wasserbade, verdampft dann den Weingeist und extrahiert mit Chloroform. Aus diesem schüttelt man das Strychnin mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt daraus mit Ammoniak.

---

[1]) Vgl. außerdem Nachweis mit Platinchlorid in H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Org. T. III S. 73.

[2]) Beckurts, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 102.

[3]) A. Grutterink, l. c. S. 64.

[4]) Garsed, Pharm. Journ. [4] 17 (1903) 784; Zeitschr. f. anal. Chem. 52 (1913) 725; Fuller, Journ. Ind. Eng. Chem. 2 (1910) 378; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 25 (1913) 217.

Eventuell extrahiert man noch die ammoniakalische Flüssigkeit mit Chloroform.

Leichenstrychnin. Aus Leichen sind schon Basen isoliert worden, die mit den Oxydationsreagentien ähnliche Farbenreaktionen geben wie Strychnin. Sie unterscheiden sich von diesem schon durch ihren kaum bitteren Geschmack und die mangelnde Fähigkeit, Starrkrampf hervorzurufen.

Bruzin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$. Vorkommen neben Strychnin siehe S. 755, ohne dieses in der Rinde von *Strychnos ligustrina*.

Monokline Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen oder blumenkohlähnliche Massen. Kristallisiert aus verdünntem Weingeist mit 4, aus konzentriertem mit 2 Mol. Kristallwasser. Kristallisiert schwerer als Strychnin. Schmilzt zunächst bei ca. 100° in seinem Kristallwasser; das wasserfreie schmilzt bei 178°.

Löslich bei ca. 20° in 320 Teilen Wasser, 2 Teilen Weingeist, 133,5 Teilen Aether (spez. Gew. 0,720), sehr schwer in absolutem Aether, sehr leicht in Chloroform, in 90 Teilen Benzol, 23,5 Teilen Essigäther, 1140 Teilen Petroläther (spez. Gew. 0,663) und 1286 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, ferner bei 20° in 8,3 Teilen Anilin, 3,5 Teilen Pyridin, 100 Teilen Piperidin und 62,5 Teilen Diäthylamin.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -80{,}1°$ (in ca. 2%iger absolut-alkoholischer Lösung, ca. $-120°$ (in Chloroform). Geschmack stark bitter. Reaktion alkalisch. Die Wirkung ist der des Strychnins ähnlich, doch schwächer, außerdem lähmend.

Die Niederschläge mit Fällungsmitteln sind allgemein löslicher als die des Strychnins. Jodjodkalium (1:65000) und Kaliumquecksilberjodid (1:50000) sind sehr (in der schwach schwefelsauren Lösung) empfindlich, auch der Niederschlag mit Goldchlorid (1:25000).

Die Nitrophenole geben amorphe Niederschläge.

In weingeistiger, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Lösung bilden sich bei Luftzutritt gelbe Kristalle $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3H_2S_6 + 6\,H_2O$ und rubinrote Kristalle $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3(H_2S_6)_2$.

Pikrolonat $C_{33}H_{34}N_6O_9 = C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Zersetzungspunkt 277°.

Reaktionen: 1. Auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure entsteht eine blutrote Lösung, die in Rotgelb und dann in Gelb[1]) sich

[1]) Die mit Salpetersäure entstehende rote Verbindung ist ein Orthochinon $C_{21}H_{20}N_2O_4$ oder $C_{21}H_{18}N_2O_4$. Als Endprodukt bildet sich die Cacothelinbase $C_{21}H_{22}N_4O_{10}$, entstanden durch Verseifung der Methoxyle, Einführung der Nitro-

verfärbt, letzteres rascher durch Erhitzen. Setzt man jetzt eine Lösung von Zinnchlorür oder Natriumthiosulfat hinzu, so tritt vorübergehend Violettfärbung ein.

Man kann auch nach Mauch[1]) ca. 0,5 ccm der Lösung des Bruzins in 60%iger Chloralhydratlösung in einem kleinen Reagenzgläschen mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure gut mischen und das Gemisch auf das dreifache Volumen konzentrierter Schwefelsäure schichten. Es entsteht eine gelbrote bis tiefrote Zone. Ist die obere Schicht gelb geworden, so überschichtet man sie mit wenig verdünnter Zinnchlorürlösung, die man mit einer Pipette hinzugibt. Die Violettfärbung tritt als Zone zwischen den beiden obersten Schichten auf.

Die Rotfärbung des Bruzins tritt auch noch mit anderen Oxydationsmitteln ein, so mit Chlorwasser, Chromsäure, Perchlorsäure und andere. Hierher gehört wohl auch die Reaktion von Flückiger[2]): Erwärmt man ein wenig einer Lösung von Merkuronitrat, die möglichst wenig freie Säure enthalten soll, auf einem mäßig erhitzten Dampfbad und bringt ein wenig Bruzin hinzu, so nimmt die anfangs farblose Mischung allmählich vom Rande aus eine schöne karminrote Färbung an, die auch bei völligem Abdampfen bleibt.

2. Perhydrolschwefelsäure bewirkt intensiv rötlichgelbe Färbung (E. Springer)[3]), (E. Schär)[4]).

3. Mit Bromwasser tritt eine violette, allmählich verschwindende Färbung ein, die aber auf neuen Zusatz des Reagens noch wiederholt erscheint, bis schließlich ein gelber Niederschlag auftritt.

Mikrochemie: 1. Die Kristalle des Bruzins entstehen verhältnismäßig schwer. Mit Ammoniak erhält man unter günstigen Bedingungen Nadelbüschel. Auslöschung gerade, Doppelbrechung schwach positiv. Brechungsindices 1,66 und 1,48 (Kley)[5]).

2. Kaliumferrocyanid läßt in sauren Lösungen von Bruzin kleine stabförmige Kristalle entstehen, am Rande des Tropfens kleine Garben und Fächer von dünnen, nahezu farblosen Prismen (Behrens)[6]).

---

gruppe und Aufnahme von O. Diese Base gibt bei Gegenwart von SO_2 oder $SnCl_2$ gefärbte Salze (H. Leuchs u. R. Anderson, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **44** [1911] 2136).

[1]) Mauch, Ueber physikalisch-chem. Eigensch. d. Chloralhydrats (Straßb. Dissert. 1898) S. 34.

[2]) Flückiger, Arch. d. Pharm. **206** (1875) 403.

[3]) Springer, Der Alkaloidnachweis (Straßb. Dissert. 1902) S. 86.

[4]) Schär, l. c. (S. 674 Anm. 1).

[5]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[6]) Behrens, l. c. S. 70.

3. Opiansäure bewirkt die Entstehung prismatischer Kristalle, die nur selten zu Rosetten auswachsen. Die Formen sind gestreckte Sechsecke, daneben Trapezoeder, Rauten usw. mit ausgesprochener Hemimorphie. Doppelbrechung negativ. Auslöschung gerade. Brechungsindices α 1,51, γ 1,74. Grenze 0,5 μg (A. Grutterink)[1].

4. Mit m-Dinitrobenzoesäure entstehen in konzentrierteren Lösungen linsenförmige, meist zu Sternen und Rosetten verwachsene Kristalle, in verdünnteren meist dünne Prismen, quadratische Plättchen oder gestreckte Sechsecke. Doppelbrechung stark, negativ; Auslöschung gerade. Grenze 0,25 μg (A. Grutterink)[2].

5. Mit Pikrinsäure (Ausführung siehe S. 758, Anm. 3) entstehen nach zwei oder mehr Tagen reich verzweigte Dendriten; senkrecht zur Längsrichtung der Zweige sind kleine, dachig zugeschärfte Stäbchen eingesetzt (Zenetti)[3].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird Strychnin wie Bruzin aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt. Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt Bruzin zunächst amorph (Unterschied von dem leicht kristallisierenden Strychnin).

Nachweis neben Strychnin.

Die Salpetersäurereaktion wird durch die Gegenwart von Strychnin nicht behindert.

Von den mikrochemischen Reaktionen ist die mit Opiansäure auch bei Gegenwart von Strychnin gut ausführbar. Ueberwiegt die Menge des Strychnins sehr, so erwärmt man das Alkaloidgemisch in einer Ecke des Objektträgers mit einem Tropfen Wasser, zieht nach dem Erkalten den Tropfen vorsichtig ab und bringt ihn mit der Platinnadel nach einer anderen Ecke, wo man dann die Reaktion mit Opiansäure vornehmen kann (A. Grutterink)[4].

Trennung von Strychnin und Bruzin.

1. Ohne Zerstörung des Bruzins. Man löst die möglichst reinen Alkaloide in salzsäurehaltigem Wasser zu einer etwa 1%igen Lösung und setzt zu dieser unter Umrühren so lange 0,05%ige Ferrocyan-

---

[1]) Grutterink, l. c. S. 64.

[2]) Grutterink, l. c. S. 63.

[3]) Zenetti, l. c. (siehe S. 758 Anm. 3) S. 81.

[4]) Grutterink, l. c. S. 65.

kaliumlösung, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung, durch ein kleines Filter filtriert, auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier blaue Färbung erzeugt. Das Strychnin wird als Ferrocyanid gefällt, das Bruzin bleibt in Lösung (H. Beckurts)[1]).

Vgl. auch die Trennung mit Chromat (siehe S. 759; 3).

2. Mit Zerstörung des Bruzins siehe S. 759; 4.

Curarealkaloide.

Im Curare, dem Extrakt verschiedener Strychnosarten, finden sich Alkaloide, die je nach dessen Herkunft verschieden sind, so in dem allein noch in den Handel kommenden Tubocurare (in Bambusröhren) das Curin und das Tubocurarin, im Kalabassencurare das Curarin. Diese Basen besitzen die Eigenschaft, die Endigungen der motorischen Nerven in den willkürlichen Muskeln zu lähmen.

Curin $C_{18}H_{19}NO_3$. Farblose, vierseitige Prismen. Smp. 212°. Nicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, Methylalkohol und Benzol, leicht in verdünntem Weingeist und Chloroform. In verdünnter Schwefelsäure gelöst linksdrehend. Geschmack der Base in dieser Lösung erst süß, dann bitter. Tertiäre Base. Gibt außer mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Fällungen auch mit vielen einfachen Salzen, so mit Brom- und Jodkalium, Chlorcalcium und Alkaliphosphaten. Metaphosphorsäure fällt noch aus sehr verdünnter Lösung. Fällbar auch mit weingeistiger Sublimatlösung. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Chloroplatinat $(C_{18}H_{20}NO_3)_2 . PtCl_6$. Gelbes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Reaktionen: 1. Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch eine Spur Kaliumbichromat schwarz.

2. Vanadinschwefelsäure färbt erst tiefschwarz, die Färbung geht dann über Blau in Zwiebelrot über.

3. Mit konzentrierter Salpetersäure dunkelbraun.

Trennung von anderen Verbindungen.

Curin verhält sich gegen Alkalien wie Morphin. Die anfängliche Fällung mit Natronlauge wird von dieser im Ueberschuß gelöst, Ammoniak löst nicht. Man erhält also das Curin im Stas-Ottoschen Gang in der ammoniakalischen Ausschüttelung.

---

[1]) Beckurts, Arch. d. Pharm. 228 (1890) 315.

Tubocurarin $C_{19}H_{22}NO_4 . OH$. Amorphe, braunrote, stark bitter schmeckende Masse. Löslich in Wasser und Weingeist. Quaternäre Base.

Aus wäßriger Lösung fällbar durch Metaphosphorsäure und Jodkalium, aus weingeistiger durch Quecksilberchlorid.

Reaktion: Mit Vanadinschwefelsäure schwarz, später zwiebelrot.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Ist als quaternäre Base nicht auszuschütteln. Isolierung deshalb nach S. 676; 4. Zur Reinigung kommt noch die Fällung mit Quecksilberchlorid in Betracht (siehe oben). Die Fällung gibt durch Zersetzung mit H_2S das Hydrochlorid.

Für die Erkennung ist das physiologische Experiment wichtig.

Curarin $C_{19}H_{25}N_2O . OH$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Chloroform. Optisch inaktiv. Geschmack intensiv bitter.

Platinchlorid fällt, Goldchlorid wird reduziert.

Reaktionen: 1. Unterschichtet man die wäßrige Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungszone eine purpurviolette Färbung auf.

2. Reine Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, Vanadinschwefelsäure mit dunkelveilchenblauer.

3. Mit konzentrierter Salpetersäure vorübergehend blutrot.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Es gilt dasselbe wie für das Tubocurarin. Zur Reinigung müßte die Fällung mit Platinchlorid verwendet werden.

Gelsemiumalkaloide.

In der Wurzel des wilden Jasmins (*Gelsemium sempervirens*) finden sich mehrere Alkaloide: Gelsemin, Gelseminin und Gelsemoidin.

Gelsemin $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Seidenglänzende, rosettenförmig zusammengelagerte Nadeln (aus Benzol). Smp. 160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform. Löslich auch in Alkalien.

Geschmack bitter. Wirkung erst krampferregend, dann curareartig.

Fällbar durch die üblichen Alkaloidreagentien, auch durch Gerbsäure. Das Chloroplatinat ist leicht löslich, das Chloroaurat ein brauner amorpher Niederschlag.

Reaktionen[1]): 1. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelbbraun, beim Erwärmen purpurrot.

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure und ein wenig Rohrzucker rotblau.

3. Die Lösung in Schwefelsäure gibt mit einem Körnchen Bichromat rote, dann violette Farbe, die sich mit grünen Streifen durchsetzt und zuletzt grün wird. Nimmt man statt Bichromat Ceroxyduloxyd, so tritt kirschrote Färbung auf.

4. Mit konzentrierter Salpetersäure bei gelindem Erwärmen grün.

Gelseminin. Amorphe, in Wasser unlösliche, in Weingeist u. dgl. lösliche Masse. Erweitert die Pupille. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, in Salpetersäure mit grüner Farbe löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Kaliumbichromat violett, später grün.

Gelsemoidin. Amorph. Löslich auch in Ammoniak. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Kaliumpermanganat tiefrote Färbung, die nach einer Stunde in Tiefblau übergeht (Sayre)[2]).

Alkaloide der Apocynaceen.

Alkaloide der Quebrachorinde.

In der Quebrachorinde (von *Aspidosperma Quebracho*) kommt eine Anzahl von Alkaloiden, Aspidospermin, Aspidospermatin, Hypoquebrachin und Quebrachin, vor, von denen Aspidospermin das wichtigste ist.

Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_2$. Farblose Prismen oder Nadeln. Smp. 205—206°. Schwer löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol (1:50) und in Chloroform, weniger leicht in Ligroin.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15} = -100,2^0$ (in 2%iger weingeistiger Lösung).

Wirkt lähmend. Geschmack bitter. Reaktion gegen Lackmus nicht alkalisch. Gibt Fällungen mit den Alkaloidfällungsmitteln.

Reaktionen: 1. Mit der Ueberchlorsäure des Handels oder mit reiner Ueberchlorsäure, der man ein wenig Chlorwasser zugesetzt hat, tritt starke rote Färbung auf, besonders beim Erwärmen (Fraude, Häußermann und Siegel)[3]).

---

[1]) Raimondi, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **26** (1887) 743.

[2]) Sayre, nach Chem. Zentralbl. **1911** II, 1650.

[3]) Fraude, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **12** (1879) 1558; Häußermann u. Siegel, nach Jahresber. d. Pharm. **36** (1901) 330.

2. Platinchlorid wird bei Gegenwart von Salzsäure unter Entstehung einer blauen Flüssigkeit reduziert.

3. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Kaliumbichromat erst braunrot, dann dunkelgrün, mit Bleiperoxyd erst braun, dann kirschrot.

Trennung von anderen Verbindungen.

Aspidospermin ist eine so schwache Base, daß sie im Stas-Ottoschen Gang bereits aus saurer Lösung ausgeschüttelt wird.

Die anderen Quebrachobasen: Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Kaliumdichromat blau oder violett. Mit Ueberchlorsäure geben sie teils rote (Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin), teils nur gelbe Färbung (Quebrachin). Sie sind starke Basen, die im Stas-Ottoschen Gang erst aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt werden.

Alkaloide der Solanaceen.

Hyoscyamin (l-Hyoscyamin, l-Tropasäure-i-tropinester)

```
              CH2—CH——CH2             CH2OH
             |    |     |            /
C17H23NO3 =  |    N.CH3 CH.O.OC—CH        .
             |    |     |            \
              CH2—CH——CH2             C6H5
```

Findet sich zum Teil neben anderen Solanaceenalkaloiden in vielen Solanaceen, besonders den Gattungen *Hyoscyamus*, *Scopolia*, *Duboisia*, *Atropa*, *Datura*.

Farblose, glänzende Nadeln oder säulenförmige Prismen. Smp. 108,5°. Schwer in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15} = -20{,}3^0$ (ca. 3%ige Lösung in absolutem Alkohol).

Erweitert die Pupille (Mydriatikum).

Das neutrale Sulfat $(C_{17}H_{23}NH_3)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ kristallisiert in Nadeln, die bei 100° das Kristallwasser verlieren. Smp. 206°.

Hyoscyamin ist stereoisomer mit Atropin und geht leicht, schon beim Erhitzen, besonders auch in Gegenwart von Alkali in Atropin über. Verseift man Hyoscyamin mit heißem Wasser, so entstehen Tropin und l-Tropasäure, mit Säuren und Alkalien letztere in inaktiver Form.

$$\underset{\text{Hyoscyamin}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure.}}{C_9H_{10}O_3}.$$

Chloroaurat $(C_{17}H_{24}NO_3)AuCl_4$. Goldglänzende Blättchen. Smp. 162° (165°).

Chloroplatinat $(C_{17}H_{24}NO_3)_2PtCl_6$. Orangefarbige Prismen. Smp. 206°.

Pikrat $C_{23}H_{26}N_4O_{10} = C_{17}H_{23}NO_3 . C_6H_3N_3O_7$. Smp. 161—163°.

Für Reaktionen und Nachweis gilt dasselbe wie für Atropin (siehe unten).

Tropin $C_8H_{15}NO$. Weiße glänzende Nadeln. Smp. 63°. Sublimierbar. Leicht löslich mit alkalischer Reaktion in Wasser, Weingeist und Aether. Optisch inaktiv.

Mikrochemie: 1. Hydrojodid siehe S. 768; 3. 2. Aus konzentrierten, schwach sauren Lösungen fällt Kalium-Cadmiumjodid hexagonale Tafeln, Phosphormolybdänsäure gelblichen, aus mikroskopischen, verfilzten Kristallnadeln bestehenden Niederschlag (Vreven)[1].

Atropin (r-Tropasäure-i-tropinester) $C_{17}H_{23}NO_3$. Stereoisomer mit Hyoscyamin. Formel siehe S. 766.

Erhalten aus vielen Solaneen, so aus Tollkirsche (*Atropa belladonna*), Stechapfel (*Datura Stramonium*), Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*); entsteht meistens wohl aus präformiertem Hyoscyamin.

Farblose Prismen oder Nadelbüschel. Smp. 115—115,5°. In kleinen Mengen mit Wasserdämpfen flüchtig.

Löslich bei ca. 20° in 56 (nach anderen Angaben in 600) Teilen Wasser, leicht in Weingeist, in 45,3 Teilen Aether (spez. Gew. 0,720), 1,47 Teilen Chloroform, 25,8 Teilen Essigäther, 25 Teilen Benzol, 150 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, 1211 Teilen Petroläther, ferner in 2,94 Teilen Anilin, 1,36 Teilen Pyridin, 0,87 Teilen Piperidin und 1,5 Teilen Diäthylamin (M. Scholtz).

Optisch inaktiv. Erweitert die Pupille. Geschmack bitter, kratzend. Die Lösung rötet Phenolphthaleinpapier.

Das Sulfat bildet ein Kristallpulver oder nadelförmige Kristalle $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$. Smp. des wasserfreien ca. 180°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Empfindliche Fällungsmittel in der schwach schwefelsauren Lösung sind: Jodjodkalium (1:65 000), Kaliumquecksilberjodid (1:150000) und Phosphormolybdänsäure (1:16000). Von Nitrokörpern sind Trinitrothymol (1:600—700), Tetranitrophenolphthalein (1:900—1000) und Hexanitrodiphenylamin (1:40000—45000) empfindlicher als Pikrinsäure (1:300—400).

Trinitrokresol liefert schöne Kristallrosetten.

---

[1]) Vreven, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **42** (1903) 461.

Scheidet in weingeistiger Lösung auf Zusatz von Sublimat Quecksilberoxyd aus.

Chloroplatinat $(C_{17}H_{24}NO_3)_2PtCl_6$. Durch freiwilliges Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Hydrochlorids. Monokline Kristalle. Smp. 207—208° unter Zersetzung.

Chloroaurat $C_{17}H_{24}NO_3 . AuCl_4$. Scheidet sich zunächst meist ölig aus. Kristallisiert man aus heißem salzsäurehaltigem Wasser um, so erhält man kleine Warzen. Smp. 135—137°.

Durch verseifende Agentien wird Atropin in Tropin und inaktive Tropasäure gespalten (siehe S. 766).

Reaktionen: 1. Man dampft mit ein wenig rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Der gelbliche Rückstand wird, mit ein wenig weingeistiger Kalilauge befeuchtet, schön violett (Vitali)[1].

Die Reaktion tritt in derselben Weise ein mit Hyoscyamin und Skopolamin, ähnlich mit Strychnin, Veratrin und Apomorphin.

2. Man erwärmt mit ein wenig konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung und fügt etwa ebensoviel Wasser hinzu. Es entsteht ein angenehmer Blüten- oder Honiggeruch (vielleicht Phenylacetaldehyd).

Mikrochemie: 1. Die Kristalle selbst (am besten durch Einimpfen von Atropinkristallen in den durch Alkalizusatz zunächst amorph entstandenen Niederschlag zu erhalten) sind Nadeln oder sternförmig gruppierte Stäbchen mit schwacher positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung (Behrens)[2]. Brechungsindices 1,60 und 1,58 (Kley)[3].

2. Mit Jodkalium, Wasserstoffperoxyd und Weinsteinsäure, Salpetersäure oder Chromsäure[4]) entstehen rötlichbraune Kristalle, Tartrat und Chromat in kurzen Rauten und unregelmäßigen Sechsecken, das Nitrat in Spießen, Pfeilspitzen und schiefen Kreuzen. Chromat und Nitrat dunkelbraun, im auffallenden Licht glänzend (Behrens).

3. Nachweis des Tropins: Man erhitzt auf einem Objektträger mit einem Tropfen 30%iger Natronlauge unter Umrühren mit einem Platindraht. An einem zweiten darüber angebrachten Objektträger

---

[1]) Vitali, l. c. (siehe S. 682 Anm. 1).

[2]) Behrens, l. c. S. 57.

[3]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[4]) Nach R. Eder (Ueber die Mikrosublimation von Alkaloiden [Zürich 1912] S. 80) bringt man zur Substanz zunächst ein Tröpfchen Wasserstoffperoxyd und eine Spur der Säure, dann an den Rand des Tröpfchens ein wenig Jodkalium.

läßt man sich das Tropin niederschlagen, am besten an verschiedenen Stellen. Man setzt zu dem Sublimat einen Tropfen Salzsäure, läßt eintrocknen, nimmt mit Wasser auf und fügt Jodkalium hinzu: Nadeln oder Rauten von Tropinhydrojodid (N. Schoorl)[1]).

4. Mit Pikrinsäure (Ausführung siehe S. 758, Anm. 3) entstehen nach einem Tage reichgegliederte Dendriten: Die Endigungen der Zweige bestehen aus rechteckigen, dünnen, glatten Tafeln, denen allenthalben kleinere ebensolche Tafeln aufgelagert sind (Zenetti)[2]).

5. Zu der in einem Tröpfchen $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure gelösten Substanz gibt man ein Tröpfchen Brombromkalium[3]). Aus der sogleich entstehenden eigelben Trübung scheiden sich fast augenblicklich zahlreiche gelbe, spindel- bis walzenförmige Nadeln und daneben H-förmige und rautenförmige Kristallskelette ab. Die Nadeln sind isoliert oder gekreuzt oder sternförmig. Auslöschung schief. Die Kristalle verschwinden mit dem Brom (Eder)[4]).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird Atropin aus alkalischer Lösung durch Chloroform oder Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt meist als Firnis. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien ist Vorsicht beim Alkalisieren nötig. Natriumcarbonat oder -bicarbonat sind den Aetzalkalien vorzuziehen.

Von den Reaktionen ist besonders die Reaktion aufs Auge wichtig und empfindlich (Grenze: 1 Tropfen einer Lösung 1:130000).

Zum Nachweis neben Physostigmin und Pilocarpin soll man die alkalisch gemachte Lösung mit Schwefelkohlenstoff ausschütteln, der allein Atropin aufnimmt.

l-Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$. Neben Hyoscyamin in den Samen von Bilsenkraut und Stechapfel, auch in *Datura Metel* und Scopoliaarten. Farblose Kristalle. Smp. 59°. Schwer kristallisierend. Leicht löslich in Weingeist u. dgl., schwerer in Wasser. Linksdrehend. Mydriatikum.

Hydrobromid $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3 H_2O$. Glänzende, tafelförmige rhombische Kristalle. Smp. 190—192°. Leicht in Wasser, schwer in

[1]) Schoorl, nach Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 456.
[2]) Zenetti, l. c. (siehe S. 758 Anm. 3) S. 87.
[3]) Frisch bereitete Lösung von 1 g Brom, 2 g Bromkalium, 20 g Wasser.
[4]) Eder, l. c. S. 91.

Weingeist löslich. $[\alpha]_D^{15,8^0} = -25^0, 45'$ (für 6,5%ige wäßrige Lösung des wasserfreien Salzes).

Chloroaurat $C_{17}H_{22}NO_4 . AuCl_4$. Breite gelbe Prismen. Smp. 210 bis 214°.

Pikrat $C_{23}H_{24}N_4O_{11} = C_{17}H_{21}NO_4 . C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Smp. 190 bis 191°.

Die weingeistige Lösung scheidet aus Sublimatlösung kein Quecksilberoxyd ab.

Verhält sich im übrigen wie Atropin.

i-Scopolamin (Euscopol). Farblose, monokline Kristalle. Smp. 56°. Das Hydrobromid kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser. Beginnt bei 165—170° zu erweichen und schmilzt bei 180—181°. Pikrat: gezackte Blättchen. Smp. 192—194°.

Künstliche Verwandte des Atropins: Homatropin, Eumydrin.

Homatropin (Phenylglycolyltropein)

$$C_{16}H_{21}NO_3 = C_8H_{14}NO . (C_6H_5CHOHCO).$$

Die reine Base ein Oel, das schwer in Prismen vom Smp. 93,5 bis 98,5° kristallisiert. Leicht in Wasser löslich. Optisch inaktiv. Mydriatikum.

Das Hydrobromid $C_{16}H_{21}NO_3 . HBr$ ist ein weißes Kristallpulver, löslich in Wasser und Weingeist. Das durch Kalilauge aus der Lösung gefällte freie Alkaloid löst sich im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auf.

Gibt mit den üblichen Fällungsmitteln Niederschläge.

Bei der Blütenduftreaktion (siehe Atropin S. 768; 2) tritt hier ein bittermandelähnlicher Geruch auf, bei der Vitalischen Reaktion (siehe ebenda) tritt auf Zusatz der Kalilauge nur vorübergehend eine violette und dann eine rotgelbe Färbung auf.

Mikrochemie: 1. Mit Goldchlorid gelber, amorpher, später kristallinischer Niederschlag, tafel-, zahn- und zepterartig. Polarisation stark. Auslöschung gerade (Bolland)[1]. 2. Mit Jodjodkalium braungelbe, amorphe Ausscheidung, die in spießartige, zahnartige Kristalle, auch in kleinere Plättchen übergeht. Dichroismus gelb bis schwarz. Polarisation sehr stark. Auslöschung schief. Auslöschungswinkel 35° (Bolland)[1].

---

[1]) Bolland, l. c. (siehe S. 751 Anm. 1).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Kann im Stas-Ottoschen Gang aus alkalischer Flüssigkeit durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden.

Eumydrin (Atropiniummethylnitrat) $(C_{17}H_{23}NO_3CH_3)NO_3$.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Smp. 163° (nach Trocknen bei 100°). Leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Die Lösung von 0,05 g Eumydrin in 3 ccm Wasser bleibt auf Zusatz von 1 ccm Natronlauge klar (da quaternäre Base) (Unterschied von Atropin).

Vitalische Reaktion und Blütenduftreaktion positiv (siehe Atropin). Mydriatikum.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Kann nach Zernik[1]) aus schwach schwefelsaurer Lösung durch Amylalkohol extrahiert werden. Ist im übrigen wie andere quaternäre Basen nachzuweisen (siehe S. 676; 4).

l-Nicotin (1-Methyl-2-β-Pyridyl-pyrrolidin)

```
                  CH              N.CH3
                /    \           /    \
             CH        C ------ CH      CH2
C10H14N2 =   |         |        |       |
             CH        CH      CH2 ---- CH2
                \    /
                  N
```

Farbloses, sich an der Luft leicht bräunendes Oel. Sdp. 240 bis 242° (im Wasserstoffstrom); 246,1—246,2 (730,5 mm). Siedet bei Luftzutritt nur teilweise unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Leicht löslich in Wasser, Weingeist u. dgl., schwer in Kali- und Natronlauge.

Spez. Gew. 1,0097 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$. $n_D^{20} = 1,5280$. Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -166,39^0$. Salze rechtsdrehend. Geruch unangenehm, wenn rein, jedoch nicht tabakähnlich. Geschmack brennend. Sehr giftig. Wirkt lähmend.

Reaktion alkalisch. Raucht mit Salzsäure.

Empfindliche Fällungsmittel der salzsauren Lösung sind: Silicowolframsäure (1 : 500000), Kaliumwismutjodid (1 : 40000), Phosphormolybdänsäure (1 : 40000). Die mit Nitrophenolen entstehenden Fällungen sind meist kristallinisch. Trinitrothymol (1 : 5000—6000) und Hexanitrodiphenylamin (1 : 50000—55000) sind empfindlicher als Pikrinsäure (1 : 3000—4000).

---

[1]) Zernik, Apotheker-Ztg. **20** (1905) 332.

Gibt Niederschläge mit vielen Schwermetallsalzen.

Pikrat $C_{22}H_{20}N_8O_{14} = C_{10}H_{14}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe kurze Prismen. Smp. 218°. Das Dipikrat soll in wäßriger Lösung neutral, in weingeistiger sauer reagieren (R. Spallino)[1].

Pikrolonat $C_{30}H_{30}N_{10}O_{10} = C_{10}H_{14}N_2 . 2C_{10}H_8N_4O_5$. Prismatische Nadeln, häufig in Büscheln. Smp. 213°.

Chloroplatinat $C_{10}H_{16}N_2 . PtCl_6$. Monokline Säulen (aus verdünnten Lösungen). Smp. 275° unter Zersetzung, nach vorherigem Dunkeln bei 250°.

Silicowolframat $12WO_3SiO_2 . 2H_2O . 2C_{10}H_{14}N_2 + 5H_2O$. Kristallinisch. Fällt aus salzsaurer Lösung des Alkaloids mit Silicowolframsäure. Leicht zersetzbar durch Alkalien.

Reaktionen: 1. Man versetzt die ätherische Lösung des Nicotins mit dem gleichen Volum ätherischer Jodlösung. Es entsteht Niederschlag oder Trübung, allmählich gehen im geschlossenen Reagenzglas daraus lange rubinrote Nadeln des Perjodids $C_{10}H_{14}N_2 . J_2 . HJ$ hervor, die im reflektierten Licht dunkelblau schillern (Roussinsche[2] Kristalle). Empfindlichkeit 1 : 500.

2. Versetzt man Nicotin erst mit einem Tropfen offizinellem Formaldehyd und dann nach einiger Zeit (am besten mehreren Stunden) mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so tritt Rotfärbung ein (Schindelmeiser)[3].

3. Mit Perhydrol-Schwefelsäure dunkelschokoladenrot (Schär)[4].

Mikrochemie: 1. Man fällt mit Goldchlorid aus saurer Lösung des Hydrochlorids und kristallisiert durch Erwärmen um. Beim Erkalten entstehen citronengelbe Spieße und rankenähnliche Gebilde. Aus der Lösung entstehen durch Natriumbromid schwach dichroitische rotbraune und orangerote Rauten und Quadrate, die durch Einbuchtung der Kanten sich der Kreuzform nähern (Behrens)[5].

2. Aus schwach saurer Lösung fällen Platinchlorid und Bromnatrium dunkelorangerote, kurze, monokline, oft zu je vier verwachsene Prismen (Behrens)[5].

---

[1]) Spallino, nach Chem. Zentralbl. **1914** I 500.

[2]) Roussin, nach Dragendorff l. c. (siehe S. 731, Anm. 1) S. 268. Nach Kippenberger (Zeitschr. f. anal. Chem. **42** [1903] 275) gewinnt man die Roussinschen Kristalle am besten durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf ein Molekül Nicotin; doch sollen auch andere Basen analoge Reaktionen zeigen.

[3]) Schindelmeiser, Pharm. Zentralh. **40** (1899) 703.

[4]) Schär, Arch. d. Pharm. **248** (1910) 705.

[5]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Anal. Org. T. III S. 49.

3. Mit Pikrinsäure (Ausführung siehe S. 758, Anm. 3) erfolgt fast unmittelbar die Ausgestaltung des Niederschlags zu kleinen weniggliedrigen Rosetten, zusammengesetzt aus starren unverzweigten Armen, die häufig vorn ein Spitzchen oder gar eine lange Haarborste aufgesetzt haben (Zenetti)[1].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Wird im Stas-Ottoschen Gang aus (am besten stark) alkalischer Lösung durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt.

Die Trennung von nichtflüchtigen Alkaloiden erfolgt durch Destillation mit Wasserdampf.

Da die Nicotinreaktionen nicht sehr empfindlich sind, so ist auch der physiologische Versuch heranzuziehen.

Unterschiede zwischen Coniin und Nicotin[2].

1. Die gesättigte wäßrige Lösung wird erwärmt: Trübung bei Coniin, nicht bei Nicotin.

2. Läßt man mit einem Tropfen Salzsäure eindunsten, so ist der Rückstand bei Coniin kristallinisch (siehe S. 733; 1), bei Nicotin amorph firnisartig und wird auch bei längerem Stehen nur undeutlich kristallinisch.

3. Nicotin dreht stark nach links, Coniin schwach nach rechts.

4. Die Roussinschen Kristalle und die Schindelmeisersche Reaktion treten nur mit Nicotin ein.

5. Die Melzersche Reaktion auf sekundäre Basen (siehe S. 733; 2) tritt mit Nicotin nicht ein.

6. Die Lösung des Nicotins (1 : 1000 und schwächer) gibt Fällungen mit Gold- und Platinchlorid, die des Coniins nicht.

Capsaicin $C_{18}H_{27}NO_3$. Im spanischen Pfeffer (von *Capsicum annuum*) und Cayennepfeffer (*Capsicum fastigiatum*).

Farblose Täfelchen (aus Petroläther). Smp. 64,5°. Wenig in Wasser (auch in heißem) löslich, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol. Mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig. Löslich in Aetzalkalien und daraus durch Kohlensäure fällbar.

Geschmack scharf brennend noch mit einem Tropfen der Lösung 1 : 100000.

Reaktionen: 1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure

[1]) Zenetti, l. c. (siehe S. 758, Anm. 3) S. 91.

[2]) Vgl. auch Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 352.

färbt sich nach Zusatz eines Körnchens Zucker nach einigen Stunden schön violett (Mörbitz)[1]).

2. Die weingeistige, mit überschüssigem Platinchlorid versetzte Lösung gibt bei freiwilligem Verdunsten einen vanillinartig riechenden Rückstand (Micko)[2]).

3. Gibt man zu ein wenig Capsaicin verdünnte, wäßrige, neutrale Eisenchloridlösung und dann ein wenig Weingeist, so löst sich das Capsaicin in dem aufgenommenen Weingeist auf und die entstandenen, in der weingeistig wäßrigen Lösung unlöslichen Tröpfchen nehmen eine grünlichblaue Färbung an. Nicht sehr empfindlich (Micko)[2]).

4. Wird Capsaicin mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, die Flüssigkeit von dem harzigen Anteil abfiltriert, verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so gibt diese Lösung Niederschläge mit Alkaloidfällungsmitteln, unter anderem mit Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid und eine kristallinische Fällung mit Platinchlorid (Micko)[2]).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Da Capsaicin keine basischen Eigenschaften hat, so kann es aus saurer Lösung ausgeäthert werden. Der Rückstand der Aetherausschüttlung ist vor allem der Geschmacksprüfung zu unterwerfen.

Nachweis in Getränken (Garnett-Grier, Nelson)[3]).

Die eventuell vorher von Weingeist befreite Flüssigkeit wird ausgeäthert, der Aetherextrakt mit 2n-Kalilauge auf dem Wasserbad eingedunstet. Der Rückstand wird mit 6—7 mg gepulvertem Braunstein und 5—10 ccm Wasser behandelt, indem man auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles eventuell vorhandene ätherische Oel verflüchtigt ist. Die abgekühlte, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Mischung wird mit Petroläther ausgeschüttelt und der beim Abdunsten verbleibende Rückstand auf dem Wasserbad etwa 5 Minuten lang erhitzt. Dann bringt man von dem Rückstand etwas auf die Zungenspitze: Ein brennendes Gefühl, das bei sehr geringen Mengen erst nach einigen Minuten auftritt, deutet auf Capsaicin.

---

[1]) Mörbitz, Pharm. Zentralh. 38 (1897) 583.

[2]) Micko, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2 (1899) 411.

[3]) Garnett-Grier, Nelson, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 23 (1912) 407.

Nachweis kleiner Mengen spanischen Pfeffers in Ingwerbier u. dgl. siehe Ch. La Wall, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **23** (1912) 408.

Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4^1/_2 H_2O$ (?). Weit verbreitet in der Gattung Solanum, auch somit in den Kartoffeln, besonders an graufleckigen Stellen kranker Kartoffeln und in den vegetativen Teilen von *Solanum tuberosum*, auch in einigen anderen Solanaceen.

Farblose Nadeln, die bei ca. 250—260° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Weingeist und Amylalkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Die heiß gesättigten weingeistigen und amylalkoholischen Lösungen gelatinieren beim Erkalten.

Linksdrehend in den Salzen. Geschmack bitter und brennend.

Löst rote Blutkörperchen und bedingt durch Wirkung auf das Zentralnervensystem Muskelzuckungen, Krämpfe und Lähmungen.

Ist gleichzeitig Alkaloid und Glykosid und liefert bei der Hydrolyse Solanidin (siehe unten), Glykose und Rhamnose.

Fällungsmittel sind im allgemeinen wenig empfindlich. Am empfindlichsten Kaliumquecksilberjodid (1 : 10000 aus saurer Lösung). Die durch Platinchlorid (1 : 400) und Phosphormolybdänsäure (1 : 4000) entstehenden Niederschläge sind purpurrot. Jodjodkalium fällt nicht.

Die Salze sind wenig beständig und werden leicht hydrolytisch zersetzt.

Reaktionen: 1. In Schwefelsäuremonohydrat löst sich Solanin mit hellrötlichgelber Farbe, die allmählich über Rosa in Violett übergeht.

2. Erwärmt man Solanin mit $^1/_2$ ccm eines Gemisches von 0,3 g Natriumselenat, 8 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so tritt himbeerrote Färbung ein (Brant)[1].

3. Vanadinschwefelsäure bewirkt zunächst orangegelbe Färbung, die in Rot und zuletzt in Blauviolett übergeht.

4. Dampft man einige Tropfen Solaninlösung mit 1—2 Tropfen verdünnter Platinchloridlösung bei 65—70° im Uhrglas ein, so entsteht rote oder violette Färbung (Missaghi)[2].

5. Eine mit einem Tropfen weingeistiger Lösung von α-Naphthol versetzte Lösung von Solanin in verdünnter Schwefelsäure gibt mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet violetten Ring, umgeschüttelt violette Flüssigkeit (Kohlenhydratreaktion).

---

[1] Brant, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **21** (1882) 620.

[2] Missaghi, nach Czapek, Biochemie der Pflanzen (1. Aufl.) II S. 970.

6. Uebergießt man Solanin mit einem noch warmen Gemisch von 9 Vol. absolutem Alkohol und 6 Vol. konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Rotfärbung auf (v. Rintelen)[1].

Mikrochemie: Brechungsindices: 1,52 und 1,53 (Bolland).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Zum Ausschütteln von Solanin verwendet man am besten heißen Amylalkohol, in den es sowohl aus saurer als aus natronlauge-alkalischer Lösung übergeht (Unterschied und Trennung von Morphin).

Nach E. Schmidt[2]) extrahiert man das Untersuchungsobjekt mit weinsäurehaltigem Wasser, dampft den filtrierten Auszug nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zur Trockene ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und filtriert heiß ab. Bei genügender Alkaloidmenge gelatiniert der weingeistige Auszug beim Erkalten oder es scheiden sich allmählich nadelförmige Kristalle aus.

Da Solanin leicht (auch im Organismus) unter Abspaltung von Solanidin zersetzt wird, so ist bei Verdacht auf Solanin auch auf Solanidin zu fahnden.

Solanidin $C_{40}H_{61}NO_2$ (?). Weiße Nadeln. Smp. 207°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether, gut in heißem Weingeist und Chloroform.

Schwache Base, deren Salze leicht hydrolysieren.

Gibt Fällungen mit der Mehrzahl der Alkaloidfällungsmittel.

Das Hydrochlorid $(C_{40}H_{61}NO_2)_3 4 HCl + H_2O$ ist in konzentrierter Salzsäure fast unlöslich. Die Farbenreaktionen (mit Ausnahme der allgemeinen Kohlenhydratreaktionen) sind dieselben wie für Solanin.

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann aus schwach saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

Alkaloide der Rubiaceen.

Johimbin[3]) (Yohimbin) $C_{22}H_{30}N_2O_4 = C_{22}H_{28}N_2O_3 + H_2O$. In der Rinde von *Corynanthe Johimbe* und verwandten Arten neben anderen Alkaloiden.

Mattglänzende weiße Nadeln. Smp. 234—234,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether u. dgl., auch in Benzol.

---

[1]) v. Rintelen, Zeitschr. f. anal. Chem. **21** (1882) 621.

[2]) E. Schmidt, Lehrb. d. pharm. Chem. (5. Aufl. 1911) Bd. II, 2 Abt. S. 1664.

[3]) Johimbin und Quebrachin (siehe S. 766) sind nach E. Fourneau u. H. J. Page identisch (Bull. scienc. pharmacol. **1914** Nr. 1, nach Pharm.-Ztg. **59** [1914] 133).

Dreht schwach nach rechts.

Wirkt auf die Zunge vorübergehend anästhesierend. Erweitert die Gefäße und lähmt in größeren Dosen Lunge und Herz.

Hydrochlorid $C_{22}H_{28}N_2O_3 . HCl$: Kleine weiße Blättchen oder kristallinisches Pulver. Smp. 285—290°. In heißem Wasser und Weingeist leicht, in kaltem schwerer löslich.

Niederschläge treten mit vielen Alkaloidfällungsmitteln ein.

Nitrat $C_{22}H_{28}N_2O_3 . HNO_3$. Smp. 276°. Schwer in Wasser löslich.

Rhodanid $C_{22}H_{28}N_2O_3 . HCNS$. Rechteckige Kristalle (aus heißem Wasser). Smp. 233—234° (Zersetzung). Sehr schwer in Wasser löslich.

Reaktionen: 1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Kaliumbichromat blauviolett, dann grün[1] (Weigel)[2], mit Chlorkalk erst grün, dann orangerot.

2. Vanadinschwefelsäure färbt sofort dunkelblau mit Stich ins Violette. Die Färbung geht allmählich in Grün, Gelb und Rot über (C. Griebel).

3. Fröhdes Reagens färbt sofort tiefblau (C. Griebel)[3].

4. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen einer sehr verdünnten Zuckerlösung entsteht auf dem Dampfbad eine Violettfärbung.

5. Mit einem Tropfen 20 %iger absolut-alkoholischer Benzaldehydlösung und etwas konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst eine dunkelbraune Färbung, die allmählich zuerst an den Rändern kirschrot und dann violett wird (Arnold).

6. Mit Millons Reagens tritt tiefbraunrote Färbung ein.

Mikrochemie: Aus der ätherischen Lösung der reinen Base scheidet sich durch Salzsäure das Hydrochlorid kristallinisch ab: Kleine wohlausgebildete Einzelkristalle, dünne Blättchen, von einer spitzen Pyramide und einem Prisma begrenzt. Außerdem noch sphärolithische Aggregate von sehr dünnen langen Kriställchen derselben Art.

Farblos durchsichtig. Lichtbrechung etwas höher wie 1,56.

---

[1]) Nach C. Virchow (Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. 22 [1912] 380) stellt man die Reaktion so an, daß man das Johimbin in flacher Porzellanschale in konzentrierter Schwefelsäure löst und ein mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat benetztes Glasstäbchen schnell durch die Lösung zieht.

[2]) Weigel, Pharm. Zentralh. 38 (1907) 970.

[3]) Griebel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) 78.

Doppelbrechung schwach. Auslöschung gerade oder symmetrisch. Charakter der Hauptzone negativ (C. Virchow, H. Schneiderhöhn)[1]).

Trennung von anderen Verbindungen.

Läßt sich aus alkalischer Lösung durch Aether oder Chloroform ausschütteln. Da Johimbin (als Ester) leicht verseifbar ist, so ist die Anwendung schwacher Alkalien (Natriumcarbonat) geboten.

Nachweis in Tabletten (C. Virchow)[2]).

„5 g fein pulverisierte Tablettenmasse werden mit ca. 10 ccm einer gesättigten Barythydratlösung und ca. 40 ccm Aether in einem Glaszylinder zweimal je eine Minute kräftig geschüttelt. Die geklärte Aetherlösung wird abgehoben und in einen Schüttelzylinder mit Glashahn gebracht, 1—2 Tröpfchen verdünnter Salzsäure zugesetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die Abscheidung des salzsauren Johimbins beginnt sofort, auch bilden sich an den Wandungen des Zylinders Kristalle. Die Abscheidung ist meist nach ½—1 Stunde beendigt. Man zieht dann die klare (kein salzsaures Johimbin mehr enthaltende) Aetherlösung von oben her ab, setzt nun Aether hinzu, schüttelt wieder und so fort wie vorher. Letzteres hat den Zweck, das salzsaure Johimbin zu reinigen.

Zum Schluß öffnet man den Hahn, spült die Kristalle in ein Bechergläschen und entfernt die an den Wandungen haftenden mittels einer Federfahne. Man läßt nun im Gläschen absitzen, gießt den Aether ab, läßt an der Luft trocknen und mikroskopiert das Ausgeschiedene."

Alkaloide der Ipecacuanhawurzel (von Uragoga Ipecacuanha).

Es finden sich darin drei Alkaloide: Emetin, Cephaelin und Psychotrin. Ueber das letztere ist nur wenig bekannt. Ein Gemisch der Alkaloide bildet das „Emetin" des Handels.

Emetin $C_{30}H_{44}N_2O_4$. Leicht gelbliches Pulver, das bei 68—70° schmilzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol.

Wirkt brechenerregend. Geschmack bitter.

Die Salze kristallisieren leicht. Fällungen treten unter anderem

---

[1]) Virchow u. Schneiderhöhn, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. 22 (1912) 380.

[2]) Virchow, l. c.

ein mit Jodjodkalium, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure.

Chloroplatinat $C_{30}H_{46}N_2O_4 \cdot PtCl_6$. Gelbes amorphes Pulver. Smp. 248—249°. In Wasser verhältnismäßig leicht löslich.

Reaktionen siehe die unten folgende Tabelle.

Cephaelin $C_{28}H_{40}N_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aether). Smp. unscharf. Erweicht bei 93°, zerfließt bei 104—105°. Leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Chloroform, dagegen sehr schwer in Aether, Petroläther, Ligroin. Löslich auch in überschüssigem Alkali.

Die Salze sind amorph.

Gegen Fällungsmittel verhält sich Cephaelin ungefähr wie Emetin.

Reaktionen siehe die folgende Tabelle.

Reaktionen von Emetin und Cephaelin.
(1—10 nach O. Keller[1]), 11 u. 12 nach K. Lowin[2]).)

	Reagens	Emetin	Cephaelin
1	Konz. H_2SO_4 kalt	—	Schwach gelblich
	Konz. H_2SO_4 heiß	—	Dunkelbraun, blau fluoreszierend
	Konz. H_2SO_4 + 1 Tropfen HNO_3	Gelblich	Orangegelb
2	Konz. HNO_3	Orangegelb	Orangegelb
3	Erdmanns Reagens: kalt	—	—
	heiß	—	—
4	Molybdänschwefelsäure	Prachtvoll smaragdgrün, mehr als 24 Stunden beständig	Tief rotviolett, dann braun, olivgrün, nach 5 Minuten grün, später gelbgrün, gelb
5	Molybdänschwefelsäure, in flachen Schälchen stehen lassen	Wie 4, vom Rande her langsam dunkelblau	Violett, vom Rande her schnell dunkelblau
6	Molybdänschwefelsäure + 1 Tropfen rauchende HCl	Grün, mit schwachem Gelbstich	Intensiv blaugrün
7	Vanadinschwefelsäure	—, allmählich olivgrün, nach 4 Stunden rein grün	—, dann bleibend olivgrün
8	Eisessig, + wenig Chlorkalklösung	Gelb	Rotgelb

[1]) Keller, Arch. d. Pharm. **249** (1911) 517 u. 518.
[2]) Lowin, nach Jahresber. d. Pharm. **38** (1903) 345.

	Reagens	Emetin	Cephaelin
9	Formalinschwefelsäure	Grün, nach 4 Stunden gelb	Sofort tiefgelb, beständig
10	Konz. H_2SO_4 + 1 Tropfen $FeCl_3$-Lösung	Gelb mit Grünstich	Gelb mit Grünstich
11	Millons Reagens	Farblos, erwärmt gelblich (selbst bei 2:100)	2:100 schon bei gewöhnlicher Temperatur violett, geht beim Erwärmen durch alle Farben bis ins Dunkelbraune, bei 1:5000 Farbenveränderung noch nachweisbar
12	Merkuriacetat	2:100 farblos, beim Erwärmen etwas gelblich und trüb	2:100 farblos, beim Erwärmen violett, wird immer dunkler, schließlich dunkelgraubraun, bei 1:5000 noch deutliche Reaktion

Das „Emetin" des Handels. Gelbliches amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Petroläther, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform.

Mit Fröhdeschem Reagens entsteht braungrüne Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Tiefblau übergeht. Mit seleniger Säure oder Selensäure + Schwefelsäure Grünfärbung. Mit Perhydrol-Schwefelsäure intensiv dunkelorangerot (E. Schär)[1]). Eine Lösung von Emetin in Salzsäure gibt mit Chlorkalk eine gelbrote Flüssigkeit.

Nachweis des Psychotrins in „Emetin" (Allen und Scott-Smith)[2]).

Die Lösung des Alkaloids in Amylalkohol oder Chloroform wird mit ein wenig verdünnter Essigsäure geschüttelt. Die saure Flüssigkeit wird abgetrennt, wenn nötig konzentriert und in ein Uhrglas oder besser in die Vertiefung eines damit versehenen Objektträgers gebracht. Darüber stülpt man ein Uhrglas oder ein kleines Becherglas, das man mit Ammoniak befeuchtet hat. Nach einiger Zeit scheiden sich die Kristalle aus. Sie sind klein und anscheinend regulär. Manche sind oktaedrisch und gleichen den Kristallen der arsenigen Säure, andere ähneln den Kristallen der Reisstärke.

[1]) Schär, Arch. d. Pharm. 248 (1910) 705.

[2]) Allen u. Scott-Smith, nach Jahresber. d. Pharm. 38 (1903) 346.

Nachweis der Ipecacuanhaalkaloide neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang sind Emetin und Cephaelin aus schwach alkalischer Lösung mit Chloroform auszuschütteln. Bei Gegenwart von viel Alkali dürfte letzteres in der wäßrigen Lösung bleiben und erst nach Zusatz von genügend Chlorammonium auszuschütteln sein.

Aus der gemeinsamen Lösung des Emetins und Cephaelins in Chloroform oder Aether läßt sich letzteres durch Ausschütteln mit Natronlauge herausholen. Das aus schwach alkalischer Lösung ausgeschüttelte Alkaloidgemisch ist außer auf „Emetin" auch auf Psychotrin (vgl. S. 780) zu untersuchen.

Cuprein $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. In der Rinde von Remigia pedunculata. Prismen (aus Aether), die ihr Kristallwasser bei 120° verlieren und wasserfrei bei 198° schmelzen. Leicht löslich in Weingeist, schwer in Aether und Chloroform. Linksdrehend. Die Lösung der Salze in heißem Wasser ist gelb gefärbt. Fällt man mit Kalilauge, so löst sich der Niederschlag in deren Ueberschuß. Die weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung. Fluoreszenz negativ, Thalleiochinreaktion (siehe S. 783; 2) positiv.

Reaktion: 10 ccm einer 0,2%igen Lösung von Cupreinsulfat, die man mit 1 ccm Ammoniak und ebensoviel H_2O_2 versetzt hat, gibt nach Schütteln mit 0,1 ccm 3—4%iger Lösung von Kupfersulfat eine grüne, allmählich an Stärke zunehmende Färbung und schließlich Abscheidung blaugrüner Flocken. Mit Weingeist oder durch Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure gehen die Flocken mit smaragdgrüner Farbe in Lösung (Denigès, Compt. rend. **151** [1911] 1354).

Alkaloide der Chinarinden.

In den Rinden von Cinchonaarten kommen zahlreiche Alkaloide vor, von denen hier Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Hydrochinin besprochen seien.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O =$

```
CH2:CH.CH——CH—CH2
       |    |     |
       |   CH2    |
       |    |     |
       |   CH2    |
       |    |     |
      CH2—N———CH
               |
              CHOH·
               |
          CH   C
         / \ C / \
CH3O—C       ||   CH
     |       ||   |
    HC       ||   CH
      \\   / C \ /
        CH      N
```

Weißes, kristallinisches, leicht verwitterndes Pulver, wasserfrei (aus konzentrierter wäßriger Lösung oder wasserfreien Lösungsmitteln) lange seidenglänzende Nadeln. Letztere schmelzen bei 174,6°. Das Hydrat schmilzt erst bei 57° in seinem Kristallwasser, wird nach dessen Weggang wieder fest und schmilzt dann ebenfalls bei 174,6°. Das Hydrat löst sich in 1670 Teilen Wasser von 15°, das wasserfreie Alkaloid in 1960 Teilen, leichter in heißem Wasser. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, weniger in Benzol und schlecht in Petroläther, ferner in 6,9 Teilen Anilin, zirka gleichen Teilen Pyridin, 0,84 Teilen Piperidin und 1,75 Teilen Diäthylamin.

Die mit Sauerstoffsäuren versetzte wäßrige oder weingeistige Lösung zeigt blaue Fluoreszenz, bei Schwefelsäure noch in Verdünnung 1 : 100000. Die Fluoreszenz wird unter anderem durch Halogensäuren und -salze aufgehoben.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15}$ (der wasserfreien Base) $= -158{,}2°$ ($c = 2{,}136$ in absolutem Alkohol).

Wenig giftig. Geschmack intensiv bitter. Reaktion alkalisch.

Von Fällungsmitteln sind empfindlich: Jodjodkalium (in saurer Lösung 1 : 200000), Kaliumquecksilberjodid (1 : 100000), auch Kaliumwismutjodid (1 : 150000).

Schwer lösliche Salze sind das Sulfat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, löslich in ca. 700 Teilen Wasser von 15°, das Tartrat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$, das Oxalat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$, löslich in 1652 Teilen Wasser von 15°, und das Citrat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_8O_7 + 7H_2O$, löslich in 800 Teilen Wasser von 12°, ferner die Nitroprussidverbindung, lachsfarbene Nädelchen, löslich in 2500 Teilen Wasser.

Jodosulfat (Herapathit) $4C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4$. Darstellung durch Vermischen einer Lösung von 10 Teilen Chininsulfat in 192 Teilen Essigsäure (spez. Gew. 1,042) 48 Teilen Weingeist und 6 Teilen einer 10%igen weingeistigen Jodlösung. Vgl. auch unter Herapathitreaktion.

Metallglänzende Blättchen. Im durchfallenden Licht blaß olivengrün, im reflektierten metallglänzend dunkelgrün. Polarisation stark dichroitisch (farblos oder hellgrau-braunviolett, schwarz). Unlöslich in kaltem Wasser.

Chromat $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2CrO_4 + 2H_2O$. Durch Fällung einer Chininsalzlösung mit Kaliumchromat. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist gelbe Nadeln. Löslich in 2400 Teilen kaltem Wasser.

Reaktionen:

1. Fluoreszenz (siehe auch oben). Tritt sehr deutlich auf, wenn man eine Spur Chinin auf Uhrglas oder Objektträger mit einem Tropfen Eisessig übergießt.

2. Thalleiochinreaktion. Die wäßrige Lösung eines Chininsalzes oder von Chinin in verdünnter Essigsäure nimmt auf Zusatz von Chlor- oder Bromwasser und nachfolgendem Versetzen mit Ammoniak eine grüne Färbung an oder es scheiden sich grüne Flocken ab, die in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe in Lösung gehen[1]) (André)[2]). Neutralisiert man dann die Flüssigkeit genau mit Säure, dann wird sie himmelblau, bei deren weiterem Zusatz violett oder rot und nach Uebersättigung mit Ammoniak wieder grün. Empfindlichkeit 1 : 20000. Die Reaktion tritt nur gut ein, wenn die Mengenverhältnisse der Reagenzien richtig gewählt sind, so in der Modifikation von Léger[3]): Zu 10 ccm einer etwa 0,05%igen Chininlösung setzt man 1 ccm Bromwasser (Gemisch aus gleichen Teilen gesättigtes Bromwasser und Wasser) und überschichtet mit Ammoniak. An der Berührungsstelle grüner Ring, darunter ein rot gefärbter. Noch empfindlicher: Man setzt zu 10 ccm Lösung 1 Tropfen gesättigtes Bromwasser und bringt auf die Mischung vorsichtig 1 Tropfen Ammoniak. Grüner Ring über farbloser Schicht[4]).

Auf alle Fälle nehme man nicht so viel Bromwasser, daß ein Niederschlag entsteht.

Thalleiochin kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden, nicht mit Aether.

3. Herapathitreaktion. Eine Lösung von 0,25 g Chininsulfat, 2,5 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure wird mit 0,1 g Jod auf dem Wasserbad bis zu dessen Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich meist erst nach längerer Zeit der Herapathit ab. Vgl. auch S. 782.

Oder man verwendet nach Christensen[5]) als Reagens eine

---

[1]) Nach Fühner, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 602, entsteht durch Einwirkung des Chlors auf den p-Methoxychinolinrest zunächst ein Dichlorketon, das dann durch Ammoniak einen Chinonimidfarbstoff liefert.

[2]) André, Ann. Chim. Pharm. 1839, 195.

[3]) Léger, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 578.

[4]) Die Thalleiochinreaktion wird durch verschiedene Körper verhindert unter anderem durch Coffein, Antipyrin und Pyramidon. Bei Gegenwart der beiden letzteren Substanzen tritt rote Färbung auf. Die Reaktion tritt erst wieder ein, wenn man das Chinin durch Extrahieren mit Wasser davon befreit hat (für Pyramidon Mannich und Schwedes, Apotheker-Ztg. **27** [1912] 343).

[5]) Christensen, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **16** (1906) 442.

Mischung aus 1 Teil Jod gelöst in 50 Teilen 70%igem Weingeist + 1 Teil 50%iger Jodwasserstoffsäure, vermischt diese mit der konzentrierten weingeistigen Chininlösung und setzt 0,8 Teile verdünnte Schwefelsäure hinzu. Empfindlichkeit 1 : 1000. Die Reaktion wird durch andere Alkaloide gestört.

4. Erythrochinreaktion (Vogel[1]), Abensour)[2]). Zu 10 ccm wäßriger, schwach angesäuerter Flüssigkeit fügt man 1 Tropfen Bromwasser (Gemisch von gesättigtem Bromwasser mit gleichen Teilen Wasser), dann 1 Tropfen 10%iger Ferrocyankaliumlösung und 1 Tropfen Ammoniak. Es tritt Rotfärbung auf, die sich mit Chloroform ausschütteln läßt. Tritt noch mit einer Lösung von 1 mg Chinin in 1 Liter auf. Bei konzentrierten Lösungen sind größere Zusätze von Reagenzien erforderlich.

5. Auf eine im Reagenzglas befindliche, nicht zu stark saure Chininlösung läßt man unter Umschütteln Bromdampf einwirken. Zu der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit fügt man 1 Tropfen Kupfersulfatlösung und dann tropfenweise unter ständigem Umschütteln Ammoniak. Die Lösung wird beim ersten Tropfen pfirsichblütenfarben, beim zweiten dunkler und zuletzt grün. Letztere Färbung wird durch Mineralsäuren violett oder blau. Alkali ruft dann wieder Grünfärbung hervor.

Die pfirsichfarbene Lösung wird durch Mineralsäuren grün.

Oder: Man stellt zunächst mit Bromwasser und Ammoniak Thalleiochin her. Setzt man dann Kupfersulfat hinzu, so entsteht eine dunkelblaue Färbung, die durch Zusatz von Mineralsäuren nicht aufgehoben wird (Battandier)[3]).

6. Versetzt man eine neutrale Chininsalzlösung mit Brom im Ueberschuß und kocht bis zum Entweichen des überschüssigen Broms, so zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten grüne Fluoreszenz. Empfindlichkeit 1 : 50000 (Eiloart)[4]).

7. Setzt man zu 5 ccm der neutralen Lösung tropfenweise eine frisch bereitete Mischung gleicher Teile von 10%iger Thiosulfatlösung und 5%igem Kupfersulfat, so entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich in Essigsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure

[1]) Vogel, Ann. Chem. Pharm. **73** (1850) 221; **82** (1853) 122; Zeitschr. f. anal. Chem. **23** (1884) 78.

[2]) Abensour, Journ. Pharm. Chim. [6] **26** (1907) 25.

[3]) Battandier, Journ. Pharm. Chim. [6] **20** (1904) 151.

[4]) Eiloart, Chem. News **50**, 102; Zeitschr. f. anal. Chem. **25** (1886) 248.

löst. Von Nicht-Chinaalkaloiden verhält sich nur Strychnin ebenso (Jaworowski)[1].

8. Eine wäßrige Lösung von Chininsulfat gibt mit einigen Tropfen frisch bereiteter weingeistiger Lösung von α-Naphthol auf Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einen gelben Niederschlag oder bei Ueberschuß der Lösung gelbe Lösung (G. N. Watson)[2].

Mikrochemie:

1. Brechungsindices des Chinins 1,58 und 1,57 (Kley)[3].

2. Herapathitreaktion. Man mischt gleiche Teile Wasser, Weingeist und Essigsäure und fügt der Mischung etwas Schwefelsäure und so viel Jodjodkalium hinzu, bis die Farbe schwach gelb ist. Die zu untersuchende Substanz wird in den Rand des Probetropfens geschoben. Entstehen die Herapathitkristalle nicht sofort, so schiebt man das Klümpchen ein Stückchen weiter in den Tropfen hinein, bedeckt mit einem Uhrglas und wartet etwa 5 Minuten (Behrens)[4].

3. Aus schwach salzsaurer Lösung fällt Kaliumferricyanid Prismen, seltener Kristallsterne, die nur schwach polarisieren. Eventuell ist die Kristallisation durch Strich mit der Platinnadel einzuleiten (A. Grutterink)[5]. Grenze 1 : 2000.

4. In neutralen Chininsalzlösungen bilden sich durch Mekonsäure dünne, meist in Gruppen angeordnete Kristallprismen, die zwischen gekreuzten Nikols nur schwache Doppelbrechung zeigen und parallel zu ihrer Längsachse auslöschen. In konzentrierten Lösungen bisweilen blatt- und strauchartige Gebilde. In Lösungen 1 : 2000 entstehen die Kristalle erst nach einiger Zeit (A. Grutterink).

Nachweis des Chinins neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang wird das Chinin aus alkalischer Lösung mit Chloroform oder Aether ausgeschüttelt.

Von den Reaktionen wird man zuerst die Fluoreszenz zu beobachten suchen, dann etwa die Thalleiochinreaktion und die Herapathitreaktion in mikrochemischer Ausführung.

Nachweis des Chinins neben anderen Chinaalkaloiden siehe S. 791/792.

---

[1]) Jaworowski, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 208.
[2]) Watson, Amer. Journ. of Pharm. **85** (1913) 502.
[3]) Kley, l. c. (siehe S. 675).
[4]) Behrens, l. c. (siehe S. 772 Anm. 5), S. 92.
[5]) Grutterink, l. c. (siehe S. 675) S. 96.

Trennung von Strychnin und Chinin (Harrison und Gair)[1].

Die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung (60 ccm) wird mit Ammoniak bis zur geringen Trübung versetzt, dann mit 15 g Seignettesalz und so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit eben noch sauer gegen Lackmus reagiert. Man erhitzt 15 Minuten auf dem Wasserbad und läßt 2 Stunden bis zur völligen Abkühlung stehen. Das Chinintartrat wird abgesaugt und mit einer mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuerten Lösung von 15 g Seignettesalz in 45 ccm Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwässer macht man mit Ammoniak alkalisch und schüttelt das Strychnin mit Chloroform aus.

Auch für die Trennung des Chinins von den meisten anderen Alkaloiden kommt seine Abscheidung als Tartrat in Betracht.

Künstliche Derivate des Chinins.

Aristochin (Dichininkohlensäureester)

$$C_{41}H_{46}N_4O_5 = CO<\begin{matrix}OC_{20}H_{23}N_2O \\ OC_{20}H_{23}N_2O\end{matrix}.$$

Weißes geschmackloses Pulver. Smp. 189°. Nicht löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Chloroform, schwer in Aether.

Die Lösung in Schwefelsäure fluoresziert und gibt die Thalleiochinreaktion.

Euchinin (Chininkohlensäureäthylester)

$$C_{23}H_{28}N_2O_4 = CO<\begin{matrix}OC_2H_5 \\ OC_{20}H_{23}N_2O\end{matrix}.$$

Kaum bitter schmeckende Nadeln. Smp. 95°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform löslich.

Der mit Ammoniak aus der schwefelsauren Lösung fallende Niederschlag löst sich im Ueberschuß von Ammoniak (Unterschied von Aristochin).

Fluoreszenz und Thalleiochinreaktion positiv.

Insipin (Sulfat des Chinindiglykolsäureesters)

$$C_{44}H_{50}O_7N_4 \,.\, H_2SO_4 + 3\,H_2O$$

$$= O<\begin{matrix}CH_2 \,.\, CO \,.\, C_{20}H_{23}O_2N_2 \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, C_{20}H_{23}O_2N_2\end{matrix} \,.\, H_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Weißes geschmackloses Kristallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, wenig in den heißen Flüssigkeiten.

[1] Harrison u. Gair, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **47** (1908) 447; **49** (1910) 657.

Fluoreszenz der (mit verdünnter Schwefelsäure bereiteten) Lösung und Thalleiochinreaktion positiv.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ (Formel wie Chinin (siehe S. 781), doch ohne die Methoxylgruppe im Chinolinkern).

Durchsichtige monokline Nadeln oder Prismen, die schon unter 200° zu sublimieren beginnen. Smp. 250° unter teilweiser Zersetzung. Im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Löslich bei 20° in 3670 Teilen Wasser (in 2500 Teilen siedendem), 100 Teilen 90%igem Weingeist, 371 Teilen Aether und 280 Teilen Chloroform, unlöslich in Petroläther, fixen Alkalien und Ammoniak, ferner in 62,5 Teilen Anilin, 71,4 Teilen Pyridin, 28,6 Teilen Piperidin und 77 Teilen Diäthylamin löslich.

Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluoresziert nicht.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +223,3°$ (in ca. 0,5%iger absolut-alkoholischer Lösung).

Geschmack bitter. Reaktion alkalisch.

Sehr empfindlich sind in schwefelsaurer Lösung: Phosphormolybdänsäure (1 : 400 000), Kaliumquecksilberjodid (1 : 250 000), Jodjodkalium (1 : 200 000), Kaliumwismutjodid (1 : 200 000), auch Goldchlorid (1 : 160 000). Cinchonin wird aus verdünnteren Lösungen gefällt, als jedes andere Alkaloid.

Kaliumcadmiumjodid bewirkt Fällung von vielstrahligen gelblichen Sternen, Kaliumzinkjodid von gelben Säulen, die zu großen Sternen vereinigt sind. Auch Cadmiumchlorid fällt kristallinischen weißen Niederschlag.

Die einfachen Salze des Cinchonins sind im allgemeinen leichter löslich als die des Chinins, so das neutrale Sulfat in 65 Teilen Wasser von 13°, das Oxalat in 104 Teilen Wasser von 10°, das Tartrat in 33 Teilen Wasser von 15°.

Cinchoninherapathit (Antiseptol). Darstellung analog der Chininverbindung.

Reaktionen: Die meisten Chininreaktionen (siehe S. 783) sind negativ, so die Fluoreszenz und Thalleiochinreaktion, die Reaktionen von Abensour, Battandier, Eiloart; positiv ist die von Jaworowski und die von Watson.

Mikrochemie:

1. Aus den Lösungen der Salze fällt Natriumbicarbonat, bei mäßigem Erwärmen kleine, rechtwinklige Prismen, seltener gestreckte, sechsseitige Täfelchen. Polarisation lebhaft. Auslöschung in der Rich-

tung der längsten Kanten (Behrens)[1]. Brechungsindices 1,69 und 1,56 (Kley)[2].

2. Mit Kaliumferricyanid entstehen in angesäuerter Lösung nach einigen Minuten (Strich mit der Platinnadel) dicke, prismatische Kristalle mit hemimorphem Habitus. Auslöschung gerade (A. Grutterink)[3].

3. Gentisinsäure (2, 5-Dioxybenzoesäure) bildet Nadeln, die in konzentrierter Lösung meistens zu Scheiben, in verdünnter zu wenig gestrahlten Sternen angeordnet sind (A. Grutterink)[4]. Auslöschung gerade. Doppelbrechung sehr stark.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Ausschüttlung wie Chinin. Bei dem Mangel an typischen makrochemischen Reaktionen sind die mikrochemischen in erster Linie heranzuziehen. Wichtig ist auch die leichte Sublimierbarkeit.

Nachweis neben anderen Chinaalkaloiden siehe S. 791/792.

Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Stereoisomeres des Chinins, Formel siehe S. 781). Blättchen aus siedendem Wasser mit 1½ Mol. Kristallwasser, vierseitige monokline Prismen aus Alkohol mit 1 Mol. Kristallalkohol, Rhomboeder aus Aether. Smp. des wasserfreien 171,5°. Löslich in 2000 Teilen Wasser von 15°, leichter in heißem, in 26 Teilen 80%igem Weingeist und 22 Teilen Aether, leicht in Chloroform, schwer in Petroläther.

Dreht nach rechts. $[\alpha]_D^{15} = +269{,}57° - 3{,}90\,c$ (in 97%igem Weingeist für c = 1—3).

Reaktion schwach alkalisch. Geschmack bitter.

Von den Salzen ist das Sulfat $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,H_2O$ löslicher (löslich in 108 Teilen Wasser von 10°) als das des Chinins, ebenso das Oxalat $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ (in 151 Teilen Wasser von 15°) und die Tartrate. Das saure Chinidintartrat

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_4H_6O_6 + 3\,H_2O$$

löst sich in 400 Teilen Wasser von 10°.

Die Reaktionen des Chinidins sind wohl durchweg identisch mit denen des Chinins. Positiv verlaufen Fluoreszenz, Thalleiochin- und Erythrochinreaktion, ferner die Reaktionen von Battandier, Eiloart, Watson und Jaworowski.

---

[1]) Behrens, l. c. (siehe S. 772 Anm. 5) S. 97.

[2]) Kley, l. c. (siehe S. 675).

[3]) Grutterink, l. c. (siehe S. 675) S. 99.

[4]) Grutterink, l. c. (siehe S. 675) S. 100.

Mikrochemie:

1. Durch Ammoniak oder Natriumbicarbonat erhält man das Chinidin aus der Lösung des Sulfats als Rauten von eigentümlich schuppigem Aussehen (Behrens)[1]. Auslöschung gerade. Brechungsindices 1,70 und 1,54 (Kley)[2].

2. Durch Zusatz von Jodkalium zu der neutralen oder schwach essigsauren Lösung entsteht eine milchige Trübung, aus der (vollständig erst nach 1/2 Stunde) Kristalle des Hydrojodids hervorgehen. Diese sind Kombinationen eines rhombischen Prismas mit einer hemiedrisch ausgebildeten Pyramide und von sehr mannigfacher Form: Dreiecke, gestreckte Sechsecke, Prismen, Rauten und schiefwinklige Kristallskelette. Größere Kriställchen des Hydrojodids werden durch Kaliumjodid und Salzsäure gelb (Behrens)[1].

3. Durch Goldchlorid (in sehr verdünnten Lösungen nach Zusatz von Bromnatrium) entstehen oft erst nach längerer Zeit Nadeln, in konzentrierter Lösung erst ein pulveriger Niederschlag, der sich dann in Nadeln umwandelt und pinsel- oder fächerförmige Gebilde liefert (Behrens)[3].

4. Mekonsäure bildet Büschel zarter, vielfach verzweigter Nadeln, Mellithsäure (eventuell nach vorausgehender Trübung) erst Rosetten, dann dünne, farblose, sehr schön polarisierende Prismen, die sich zu Sternen anordnen können, auch Sechsecke (Grutterink)[4].

5. Trioxybenzoesäure[5] bildet in neutraler Lösung bräunliche, bei auffallendem Licht glänzendweiße, gestrahlte Scheibchen, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind (Grutterink)[4].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Ausschüttlung wie bei Chinin. Von diesem unterscheidet es sich außer durch die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze besonders durch die mikrochemischen Reaktionen mit Jodkalium und Trioxybenzoesäure.

Nachweis neben anderen Chinaalkaloiden siehe S. 791/792.

Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ (isomer und wahrscheinlich stereoisomer mit Cinchonin).

---

[1]) Behrens, l. c. (siehe S. 772 Anm. 5) S. 94.
[2]) Kley, l. c. (siehe S. 675).
[3]) Behrens, l. c. S. 96.
[4]) Grutterink, l. c. (siehe S. 675) S. 98.
[5]) Wohl Gallussäure.

Glänzende Prismen oder Blättchen. Smp. 206,5°. Schwer löslich in Wasser und absolutem Aether, in 188 Teilen Aether (0,720 spez. Gew.), 16,3 Teilen 97%igem Weingeist, leicht in Chloroform.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{17,8^0} = -107,9^0$ (c = 1—2 in Gemisch aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist).

Das Sulfat $2\,C_{19}H_{22}N_2 \,.\, H_2SO_4$ kann je nach den Bedingungen mit verschiedenen Mengen Wasser kristallisieren. Wasserfrei in 98 Teilen Wasser von 12° löslich.

Oxalat: $2\,C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$. Asbestartige Nadeln. Löslich in 252 Teilen Wasser (10°).

Tartrat: $2\,C_{19}H_{22}N_2O \,.\, C_4H_6O_6 + 2\,H_2O$. Fällt aus den Salzlösungen mit Seignettesalz. Löslich in 1265 Teilen Wasser (10°), fast unlöslich in Seignettesalzlösung.

In seinen Reaktionen schließt sich Cinchonidin an das Cinchonin an. Negativ sind deswegen Fluoreszenz, Thalleiochin- und Erythrochinreaktion, ferner die Reaktionen von Battandier und Eiloart (vgl. S. 784).

Mikrochemie:

1. Durch Natriumbicarbonat oder überschüssiges Ammoniak erhält man stäbchenartige Kristalle, die meist am einen Ende zugespitzt sind, während das andere gegabelt oder spitzwinklig, besen- oder pinselförmig verzweigt ist (Behrens). Auslöschung gerade. Brechungsindices 1,68 und 1,62 (Kley).

2. Platinchlorid bildet radialfasrige Sphäroide (Behrens) oder wenig strahlige Sterne (Grutterink).

3. Mit Kaliumferricyanid wie bei Cinchonin (siehe S. 788; 2).

4. p-Nitrophenylpropiolsäure gibt Ausscheidung von sehr stark polarisierenden Kristallen mit gerader Auslöschung (Grutterink)[1].

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Ausschüttlung wie Chinin. Bei dem Mangel an makrochemischen Reaktionen sind die mikrochemischen wichtig, auch die Abscheidung als Tartrat.

Nachweis neben anderen Chinaalkaloiden siehe S. 791/792.

Unterschiede von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Chinchonidin sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

---

[1]) Grutterink, l. c. (siehe S. 675) S. 101.

Unterschiede von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin.

	Chinin	Chinidin	Cinchonin	Cinchonidin
Fluoreszenz in schwefel- oder essigsaurer Lösung	Vorhanden	Vorhanden	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden
Optische Aktivität	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Rechtsdrehend	Linksdrehend
Thalleiochin- und Erythrochinreaktion	Positiv	Positiv	Negativ	Negativ
Wasserlöslichkeit des Tartrats	Sehr gering	Mäßig	Mäßig	Sehr gering
Wasserlöslichkeit des Hydrojodids	—	Sehr gering	Mäßig	—
Gentisinsäure	—	—	Kristalle	—

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2H_2O$. Prismen. Smp. (wasserfrei) 172°. In Wasser schwer, in Weingeist u. dgl. leicht löslich. Fluoreszenz und Thalleiochinreaktion wie Chinin (siehe S. 783).

Das Sulfat $2C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ mit 6 oder $8H_2O$ löst sich (wasserfrei) in 348 Teilen Wasser.

Mikrochemie: Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure versetzt man mit Kaliumjodid und soviel Kaliumnitrit, daß eine starke bräunliche Trübung entsteht. Es treten rötlichbraune Sterne und Scheibchen mit Dichroismus (Achsenfarbe schwärzlich, Basisfarbe hellbraun) auf (Behrens)[1].

Trennung von Chinin.

Man versetzt die schwefelsaure Lösung mit Kaliumpermanganat. Das Chinin wird rasch zerstört, das Hydrochinin bleibt lange Zeit erhalten und kann nach Zusatz von Alkali isoliert werden.

Nachweis der verschiedenen Chinaalkaloide nebeneinander.

1. Chinin und Chinidin lassen sich neben den beiden anderen durch die Fluoreszenz und die Farbenreaktionen (Thalleiochin-, Erythrochinreaktion u. dgl.) nachweisen.

2. Man wird im allgemeinen versuchen müssen, die einzelnen

[1]) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Anal. Org. T. III S. 107.

Alkaloide vor dem Nachweis möglichst zu trennen. Macht man z. B. die Lösung mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mit einer kleinen Menge Aether aus, so lösen sich Chinin und Chinidin, während Cinchonin und Cinchonidin sich nach längerer Zeit, oft als Kristalle, an den Wänden des Scheidetrichters absetzen (van Leersum)[1]. Das Chinin wird man dann in dem Rückstand der ätherischen Lösung möglichst als Sulfat oder Oxalat (siehe S. 782) abscheiden und in der Mutterlauge das Chinidin als Hydrojodid (siehe S. 789) nachweisen.

Die Kristalle löst man wieder in Säure, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit wenig Benzol aus, das in der Hauptsache Cinchonidin löst; das Cinchonin bringt man dann durch Chloroform in Lösung (nach Angaben von Behrens).

Weitere Methoden siehe H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Heft III, S. 101, und Zeitschrift für analytische Chemie **43** (1904) 353.

3. Unterscheidung von Chinin, Cuprein, Cinchonin und Cinchonidin nach Denigès[2]. Löst man 0,2 g eines der Alkaloide in 2 ccm Eisessig, so entsteht auf Zusatz von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei allen eine leichte Fluoreszenz (deutlicher im Mg-Licht wahrnehmbar). Auf Zusatz von 2 ccm Formaldehyd entsteht bei Cuprein und Chinin eine mehr blaue, bei Cinchonidin eine blauviolette Fluoreszenz. Setzt man dann weiter 3—4 ccm Wasser zu und schüttelt, so verschwindet die Fluoreszenz von Cuprein, während die der übrigen bleibt, bei Chinin sogar stärker wird. Bei weiterer Zugabe von Wasser verblaßt die Fluoreszenz von Cinchonidin merklich und verschwindet allmählich, die von Chinin und Cinchonin ist selbst noch bei starker Verdünnung wahrnehmbar.

---

[1] v. Leersum, nach Pharm. Zentralh. **49** (1908) 233.

[2] Denigès, nach Pharm. Ztg. **54** (1909) 957.

Dreiundzwanzigster Abschnitt.

Harzsäuren.

Unter Harzsäuren im weiteren Sinne versteht man die Säuren (meist noch unbekannter Konstitution), die in Harzen teils frei, teils in Form von Estern vorkommen. Einzelne, z. B. Agarizinsäure (siehe S. 363), sind bereits gelegentlich besprochen worden. Für die überwiegende Mehrzahl muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden, besonders auf A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter (2. Aufl. 1906).

Unter Harzsäuren im engeren Sinne versteht man die Säuren des Kolophoniums und Fichtenharzes, und in den Methoden über den Nachweis von Harz vermittels qualitativer Reaktionen oder über die Trennung von Harz- und Fettsäuren sind in der Regel die Kolophonium-Harzsäuren oder die des Fichtenharzes gemeint.

Nachweis von Harzsäuren (im engeren Sinne) in Fetten und Wachsen.

a) Man verseift, isoliert die Fettsäuren frei von Cholesterin, indem man etwa die Seifenlösung vor dem Ansäuern ausäthert (vgl. S. 89) und stellt mit den danach isolierten Fettsäuren (vgl. S. 440) die Reaktionen auf Harzsäuren [1]) an.

1. Liebermann-Storchsche[2]) Reaktion: Man löst die Säuren durch gelindes Erwärmen in Essigsäureanhydrid und versetzt die gut abgekühlte Lösung tropfenweise mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53[3]) (Morawski)[2]). Es treten rotviolette oder blauviolette Färbungen auf, die rasch verschwinden, besonders wenn die Flüssigkeit sich erwärmt.

2. Reaktion von Foerster. Man behandelt die Säuren erst mit einer Lösung von 1 Teil Phenol und 2 Teilen Chlorkohlenstoff und läßt dann die Dämpfe einer Lösung von 1 Teil Brom in 4 Teilen Schwefelkohlenstoff einwirken: Schön violette Färbung.

---

[1]) Vgl. auch J. Sans, Farbenreaktion auf Kolophonium, Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **16** (1909) 202; Pharm. Zentralh. **50** (1909) 897.

[2]) Storch-Morawski, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 122.

[3]) Gehalt an H_2SO_4 62,53%.

Bei Fetten u. dgl., die nicht direkt die Cholesterinreaktion geben, läßt sich die Reaktion unmittelbar, d. h. ohne vorherige Verseifung, anwenden.

b) Bei Wachs speziell kann folgende von E. Donath[1]) herrührende Probe angewandt werden: 5 g der Probe werden mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure (1,32—1,33) eine Minute lang gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Bei reinem Wachs ist die abgegossene Flüssigkeit gelb gefärbt, bei Gegenwart von Harz mehr oder weniger rotbraun.

Trennung von Harz- und Fettsäuren siehe S. 276.

Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ (?). In Kolophonium. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die weingeistige Lösung des Harzes gewonnen.

Monokline Kristallblättchen. Smp. 153—154 °. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl. Linksdrehend. Einbasisch. Die Alkalisalze kristallinisch, wasserlöslich; die anderen Salze amorph.

Gibt mit Schwefel erhitzt unter anderem Reten.

d-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. In Pinusharzen. Farblose, rhombische Kristalle. Smp. 210—211°. Unlöslich in Wasser, schwer in heißem Ammoniak, leicht in Weingeist löslich.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = + 75,5°$ (ca. 4%ig in Weingeist).

$Cu(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Aus dem Natriumsalz durch Kupfersulfat. Mikrokristallinisches, grünlichblaues Pulver.

l-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. In Pinus-Harzen. Farblose, rhombische Kristalle. Smp. 140—150 °. Unlöslich in Wasser, leicht in heißem Ammoniak löslich. Linksdrehend. $[\alpha]_D = - 272°$ (ca. 10%ig in Weingeist).

[1]) Donath, Die Prüfung der Schmiermaterialien (Loeben 1879).

Vierundzwanzigster Abschnitt.

Gerbstoffe[1]).

Die echten Gerbstoffe besitzen im wesentlichen dieselben Eigenschaften, die der Typus dieser Gruppe, die Gallusgerbsäure (siehe S. 376), aufweist. Sie sind mit schwach saurer Reaktion in Wasser und Weingeist löslich, schmecken adstringierend und fällen Eiweiß, Gelatine und Alkaloide. Mit Schwermetallsalzen[2]) geben sie Niederschläge, mit Eisen speziell blaue oder grüne Niederschläge oder Färbungen, je nach der Konzentration.

Diesen Farbreaktionen der „eisenbläuenden" und „eisengrünenden" Gerbstoffe liegen Unterschiede in der Konstitution zugrunde, die auch darin zum Ausdruck kommen, daß die ersteren bei der trockenen Destillation Pyrogallol, die letzteren Brenzcatechin liefern. Dementsprechend unterscheidet man Pyrogallol- und Brenzcatechin-Gerbstoffe.

Häufig enthalten die Gerbstoffe Zucker in glykosidischer Bindung.

Mit Formaldehyd bilden sie bei Gegenwart von Salzsäure unlösliche Kondensationsprodukte.

Nachweis von Gerbstoffen neben anderen Verbindungen.

Die Gegenwart von Gerbstoff in einer Lösung kann als bewiesen gelten, wenn sie mit Gelatine, Schwermetallsalzen und Alkaloiden Fällungen, mit Eisenchlorid oder -alaun blaue oder grüne Färbungen oder Fällungen gibt, dagegen sich gegenüber diesen Reagenzien negativ verhält, wenn die Lösung zuvor eine Zeitlang mit Hautpulver geschüttelt und dann filtriert wurde.

Will man den Gerbstoff isolieren, so kann man mit Bleiacetat oder Bleihydroxyd behandeln und den Bleiniederschlag in üblicher Weise zersetzen.

---

[1]) Vgl. auch F. W. Hinrichsen, Die Untersuchung der Eisengallustinten, Die Chemische Analyse Bd. VI (1909).

[2]) Der Bleiniederschlag der Brenzcatechingerbstoffe löst sich in Essigsäure, bei den Pyrogallolfarbstoffen ist er unlöslich (Eiche, Kastanie, Valone) oder teilweise löslich (Sumach, Myrobalanen, Divi-Divi, Algarobilla, Tannin).

Unterscheidung verschiedener Gerbstoffe.

Beim Einlaufenlassen von Gerbstofflösung in Kalilauge färben sich: Mangrove tiefrot, Mimose lavendelfarben, Kastanie mahagonibraun, Myrobalanen gelbbraun, Sumach kanariengelb (Parker und Payne)[1].

Eine eingehende Beschreibung des Verhaltens verschiedener Gerbstoffe zu Reagenzien nach R. Procter siehe Zeitschrift für analytische Chemie **34** (1895), 228.

Catechugerbsäure. Mit Eisenchlorid schmutziggrüne Fällung, bei Gegenwart von Natriumacetat graublaue. Kupferacetat fällt gelbbraun.

Chinagerbsäure. Eisengrünend. Gibt mit dem Keller-Kilianischen Reagens (siehe S. 817) eine ähnliche Reaktion wie Digitoxin (Beitter)[2] (siehe S. 817). Säurehydrolyse ergibt Chinarot und Glykose.

Eichenrindengerbsäure[3]. Schwer in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelblau und gibt mit Bromwasser Niederschlag. Säurehydrolyse ergibt Eichenrindenrot und Glykose.

Eichenholzgerbsäure. Mit Eisenchlorid blauviolett. Mit Brom keine Fällung.

Filixgerbsäure. Stickstoffhaltig. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid olivgrüne Färbung, mit Jod und Natronlauge Jodoform, mit Barytwasser blauen, hellrot werdenden Niederschlag, mit Chlorkalk dunkelbraunen bis schwarzgrünen Niederschlag, der mit mehr Reagens citronengelb wird.

Granatgerbsäure. In der Wurzelrinde von *Punica granatum*. Mit Eisenchlorid tiefschwarzen Niederschlag. Säurehydrolyse ergibt Ellagsäure (siehe S. 380) und Glykose.

Hopfengerbsäure. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelgrün und fällt Leim nicht (doch Opaleszenz). Säurehydrolyse: Glykose und Hopfenrot. Letzteres ergibt in der Kalischmelze Phlorogluzin und Protocatechusäure.

Kastaniengerbsäure. In der Rinde und anderen Teilen von *Aesculus hippocastanum*. Mit Eisenchlorid grün. Die weingeistige

---

[1] Parker u. Payne, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 127.

[2] Beitter, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 137.

[3] Soll auch identisch mit der Hemlockgerbsäure aus der Rinde von Abies canadensis u. a. sein.

Lösung ergibt mit Salzsäure gekocht ein Rot, das in der Kalischmelze Phlorogluzin und Protokatechusäure liefert.

Kinogerbsäure. Mit Eisenchlorid dunkelgrün. Säurehydrolyse: Glykose und Kinorot.

Malettogerbsäure. In der Rinde von *Eucalyptus occidentalis* und anderen Eucalyptusarten. Mit Alkalien Rotfärbung. Bei der trockenen Destillation unter anderem Pyrogallol.

Mangrovegerbstoff. In der Rinde von *Rhizophora Mangle.* Mit Eisenchlorid braungrüner Niederschlag. Kalischmelze: Protocatechusäure.

Quebrachogerbsäure. Im Holz von *Quebracho colorado.* Mit Eisenalaun grünschwarz. Trockene Destillation: Brenzcatechin und Guajakol. Kalischmelze: Protocatechusäure, Phlorogluzin und Resorzin.

Sumachgerbsäure. In den Blättern und Zweigen von *Rhus coriaria* und anderen Rhusarten. Verhält sich ähnlich wie die Gallusgerbsäure.

Anhang: **Neradol D.** Künstlicher Gerbstoff. Formaldehydkondensationsprodukt eines sulfonierten Phenols.

Dickflüssige bis teigförmige Masse. Löslich (mit saurer Reaktion) in Wasser, ferner teilweise in Weingeist und Essigäther, unlöslich in Aether. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid tiefblaue Färbung, mit Bleiacetat weißen Niederschlag, ebenso mit Anilinhydrochlorid, mit Kupfersulfat und Ammoniak rotbraune Fällung, die im Ueberschuß des Fällungsmittels zu tiefbrauner Lösung löslich. Fällt Gelatine und basische Anilinfarbstoffe.

Flechtensäuren.

In den Flechten kommen eine große Zahl eigentümlicher Säuren vor. Es muß für diese Stoffe auf die Spezialliteratur verwiesen werden:

W. Zopf, Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung (1907).

O. Hesse, Die Flechtenstoffe. In E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon Bd. VII (1912), S. 32.

Fünfundzwanzigster Abschnitt.

Glykoside.

Glykoside sind Verbindungen von Kohlenhydraten mit Nichtkohlenhydraten, die unter Aufnahme von Wasser in ihre Komponenten gespalten werden können. Außerdem ist kaum eine Eigenschaft bekannt, die ihnen allen gemeinsam wäre. Die Glykoside sind meist farblose, seltener farbige Körper. Sie lösen sich in der Regel in Weingeist und in Wasser und zwar überwiegend mit neutraler Reaktion; dagegen sind Aether, Petroläther, Chloroform meist schlechte Lösungsmittel für Glykoside, auch reiner Essigäther löst (am besten siedend) meist nur wenig; besser löst wasserhaltiger.

Das allgemeinste Fällungsmittel für Glykoside dürfte Bleiessig in Verbindung mit einem Alkali, am besten Barytwasser, sein. Bleiessig allein fällt seltener, Bleiacetat nur vereinzelt, z. B. glykosidische Gerbstoffe oder Saponinsäuren. Einzelne Glykoside sind durch Gerbsäuren fällbar. Die Niederschläge können dann nach Aufschwemmung in Wasser durch Zinkoxyd, Magnesiumoxyd u. dgl. zersetzt werden.

Die Spaltung der Glykoside erfolgt selten schon mit heißem Wasser allein, meist ist es nötig, mit Säuren zu erhitzen. Völlige Abspaltung des Zuckers erfolgt manchmal erst unter Druck (Saponine), gelegentlich auch dann nur schwierig (Aloine).

Charakteristisch ist die Spaltung durch Enzyme, die meist in spezifischer Weise, d. h. nur durch bestimmte Enzyme erfolgt. Linksdrehende Glykoside, welche durch Emulsin gespalten werden, liefern bei der Spaltung Glykose (Bourquelot)[1].

Die Spaltung durch Emulsin kann zur Identifizierung eines Glykosides benutzt werden, wenn man die Drehungsänderung beobachtet und außerdem die Reduktion der entstandenen Zuckerlösung bestimmt. Man berechnet daraus den Index der enzymolytischen Reduktion, d. h. das Verhältnis der in 100 ccm Flüssigkeit entstandenen und als Glykose (in Milligramm) berechneten Substanzen zu 1^0 Drehungsänderung, beobachtet im 2-dm-Rohre.

---

[1]) Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. [7] 2 (1910) 241.

Indices der enzymolytischen Reduktion (Bourquelot).

Glykosid	Formel	Spez. Drehung	Reduktionsindex
Verbenalin	$C_{17}H_{24}O_{10}$	− 180,5°	19
Bakankosin	$C_{10}H_{23}NO_{8}$	− 206,7°	108
Gentiopikrin	$C_{16}H_{20}O_{9}$	− 200,9°	111
Aucubin	$C_{13}H_{18}O_{8}$	− 174,4°	144
Meliatin	$C_{15}H_{22}O_{9}$	− 81,9°	250
Picein	$C_{14}H_{18}O_{7}$	− 84°	261
Coniferin	$C_{16}H_{22}O_{8}$	− 66,9°	278
Sambunigrin	$C_{14}H_{17}NO_{6}$	− 76,3°	281
Taxicatin	$C_{13}H_{22}O_{7}$	− 72,9°	296
Salicin	$C_{13}H_{18}O_{7}$	− 64,9°	321
Methylarbutin	$C_{13}H_{18}O_{7}$	− 63,4°	326
Prulaurasin	$C_{14}H_{17}NO_{6}$	− 53°	359
Isoamygdalin	$C_{20}H_{27}NO_{11}$	− 51,4°	425
Amygdalin	$C_{20}H_{27}NO_{11}$	− 39°	490
Syringin	$C_{17}H_{24}O_{9}$	− 17,1°	570
Amygdonitrilglykosid	$C_{14}H_{17}NO_{6}$	− 26,9°	517
Arbutin	$C_{12}H_{16}O_{7}$	− 63,8°	700
Erytaurin	—	− 134,4°	—
Oleuropaein	—	− 153°	117
Jasmiflorin	—	− 145°	—

Reaktionen der Glykoside.

1. Die allgemeinen Kohlenhydratreaktionen (siehe S. 173).

2. Die Veränderungen, welche durch Enzyme oder Säuren eintreten. Zur Unterscheidung von den Kohlenhydraten kann dabei der Umstand verwertet werden, daß bei der Spaltung der Glykoside häufig Substanzen entstehen, die in Wasser unlöslich oder flüchtig oder auch in Aether u. dgl. löslich sind.

Nachweis von Glykosiden neben anderen Verbindungen.

1. Häufig wird es nötig sein, die Glykoside selbst zu isolieren. Allgemeine Angaben lassen sich bei der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften nicht machen.

2. In vielen Fällen wird es genügen, sich davon zu überzeugen, daß eine Spaltung durch Enzyme oder Säuren eingetreten ist. Man kann dann entweder die Spaltungsprodukte nachweisen, wie z. B. leicht bei den Nitrilglykosiden, oder man beobachtet die optischen Veränderungen und die Neuentstehung reduzierender Substanzen. Darauf beruht das Verfahren von Bourquelot[1]), das zum Nachweis von durch

[1]) Bourquelot, Journ. Pharm. Chim. [1] 4 (1901) 481; Arch. d. Pharm. 245 (1907) 164.

Invertin spaltbaren Kohlenhydraten und durch Emulsin spaltbaren Glykosiden dient. Man erhitzt die mit Invertin vorbehandelte Flüssigkeit (siehe S. 213; 4) 10 Minuten auf 100°, versetzt nach dem Abkühlen auf 25—30° mit Emulsin (ca. 0,1 g) und behandelt dann weiter wie S. 213; 4 angegeben. Ueber die dabei mögliche Identifizierung der Glykoside siehe S. 798.

Da aber durch Emulsin nur ein Teil der Glykoside gespalten wird, so empfiehlt sich noch eine weitere Behandlung mit Säure. Man reinigt die mit Emulsin versetzte Flüssigkeit durch Behandlung mit Bleiessig und nachfolgende Ausfällung des Bleis durch Natriumphosphat, erwärmt dann nach Zusatz von Salzsäure und beobachtet polarimetrisch und durch Bestimmung des reduzierenden Zuckers, ob dabei weitere Veränderungen eintreten. Solche können allerdings eventuell auch von noch vorhandenen höheren Kohlenhydraten herrühren.

3. Im Stas-Ottoschen Gang (siehe S. 675) erhält man eine Anzahl von Glykosiden in dem ersten Auszuge (Ausschütteln aus weinsaurer Lösung durch Chloroform, weniger gut durch Aether).

4. Durch das Brunnersche Verfahren (siehe S. 826) können viele der hierher gehörigen Stoffe isoliert werden.

5. Verfahren von Dragendorff. Man versetzt die wäßrige Lösung mit so viel Weingeist, daß sie 10% davon enthält und schüttelt mit Chloroform oder Amylalkohol aus. Das beim Verdunsten der Extraktionsmittel zurückbleibende Glykosid kann dann meist durch Aufnehmen in wenig Weingeist und Fällen mit Aether gereinigt werden.

Glykoside mit bekannter chemischer Zugehörigkeit.

A. Glykoside mit N-freien Aglykonen[1]).

I. Aglykone aliphatisch.

Convolvulaceenglykoside. In Jalape, Skammonium und anderen Drogen aus der Familie der Convolvulaceen finden sich harzartige Glykoside, die bei der Behandlung mit Alkalien unter anderem Fettsäuren ergeben. Ob die bisher isolierten Substanzen chemische Individuen sind, ist zweifelhaft.

Convolvulin. Hauptbestandteil des Jalapenharzes. Weißes Pulver von harzigen Eigenschaften. Smp. ca. 150°. Unlöslich in

[1]) Aglykon = Nichtzucker der Spaltungsprodukte.

Wasser, Aether, Petroläther, Chloroform, leicht löslich in Weingeist. Linksdrehend.

Beim Kochen mit Barytwasser entstehen unter anderem d-Methyl-Aethylessigsäure (siehe S. 288) und Methylcrotonsäure. Säuert man dann an, so tritt der Geruch nach der ersteren (einer Baldriansäure) auf. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht unter anderem Isobuttersäure, ebenfalls am Geruch kenntlich (siehe S. 285).

In konzentrierter Schwefelsäure mit rot werdender Farbe löslich.

Jalapin. Hauptbestandteil des Skammoniumharzes. Eigenschaften im allgemeinen ähnlich dem Convolvulin, doch löslich in Aether.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt ebenfalls Rotfärbung ein.

Trennung von Convolvulin und Jalapin.

Man fällt die weingeistige Lösung mit Aether. Niederschlag: Convolvulin, im Filtrat Jalapin.

II. Aglykone aromatisch.

Aglykon ein Derivat des Benzols.

Arbutin (Hydrochinonglukosid) $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$ oder

$$C_6H_4 <\begin{matrix} OH & (1) \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 & (4) \end{matrix} + H_2O.$$

In Blättern der Ericaceen, besonders der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), zum Teil neben Methylarbutin, auch in den Blättern von Birnen und Quitten und der Proteacee *Grevillea robusta*.

Schneeweiße, glänzende, bitter schmeckende Nadeln, die das Kristallwasser im Vakuumexsikkator oder bei 100° leicht abgeben und dann bei 163—164° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen tritt kristallinisches Erstarren ein und dann folgt ein zweites Schmelzen bei 199,5—200°. Wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in heißem und in Weingeist.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{17,5°} = -60,34°$ (in wäßriger Lösung für das Hydrat).

Durch Emulsin und Säuren wird das Arbutin in Hydrochinon und Glykose gespalten:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_6H_4 <\begin{matrix} OH \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4 <\begin{matrix} OH & (1) \\ OH & (4) \end{matrix}} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Alkalische Kupferlösung wird nicht reduziert.

Pentaacetylarbutin $C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3CO & (1)\\ O.C_6H_7O_5(CH_3CO)_4 & (4)\end{matrix}$.
Smp. 144—145°.

Benzoylarbutin (Cellotropin)

$$C_{19}H_{20}O_8 + H_2O = C_{12}H_{15}(C_7H_5O)O_7 + H_2O.$$

Smp. 184,5°. Schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Reaktionen: 1. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid blau.

2. Gibt man zu ca. 6 ccm Lösung 6—8 Tropfen Jungmanns Reagens[1]) und dann nach Durchmischung ebensoviel Ammoniak, so tritt saphirblaue Färbung ein.

3. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Hitze unter Spiegelbildung reduziert.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Arbutin kristallisiert leicht aus wäßriger Lösung, nachdem man eventuell durch Behandlung mit Bleiessig und nachfolgend mit Schwefelwasserstoff gereinigt hatte. Gelingt die Isolierung nicht, so wird man mit Emulsin oder Säure spalten und besonders das Hydrochinon (siehe S. 260) nachzuweisen versuchen. Etwa vorhandenes freies Hydrochinon wird vorher durch Ausäthern entfernt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\ O.C_6H_{11}O_5 & (4)\end{matrix}$. Vorkommen siehe bei Arbutin S. 801.

Kristallisiert aus Weingeist wasserfrei, aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser. Schmilzt zunächst (nicht immer zu beobachten) bei 158—160°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann bei 175°. In Wasser leichter löslich als Arbutin, schwer in Aether, leicht in Weingeist.

Linksdrehend. $[\alpha]_D$ ca. — 65°.

Wird durch Emulsin und Säuren in Methylhydrochinon und Glykose gespalten.

Gibt die Reaktionen des Arbutins mit Eisenchlorid und Jungmanns Reagens nicht.

Tetraacetyl-Methylarbutin

$$C_{21}H_{26}O_{11} = C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\ O.C_6H_7O_5.(CH_3CO)_4 & (4)\end{matrix}.$$

Seidenglänzende Nadeln (aus Weingeist). Smp. 95,5—96,5°.

---

[1]) 1 g phosphormolybdänsaures Natrium, 10 ccm konzentrierte Salzsäure, 20 ccm Wasser.

Trennung von Arbutin und Methylarbutin siehe C. Mannich, Arch. d. Pharmazie **250** (1912) S. 555.

Salizin (Saligeninglukosid) $C_{13}C_{18}O_7 = C_6H_4 < {CH_2OH \atop O.C_6H_{11}O_5} {(1) \atop (2)}$.

In vielen Weiden- und Pappelarten.

Weiße, glänzende Nadeln, Blättchen oder Prismen des rhombischen Systems.

Smp. 201°. Wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und wird bei 230—240° unter Bildung von Glykose und Saliretin zersetzt.

Löslich in ca. 30 Teilen kaltem Wasser oder Weingeist, leicht in den heißen Flüssigkeiten, unlöslich in Aether.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15} = -65{,}17^0 + 0{,}63\,p$ (in wäßriger Lösung für $p = 1-3$). Geschmack bitter. Wird durch Emulsin oder durch gelindes Erwärmen mit verdünnten Säuren in Saligenin und Glykose gespalten.

$$\underset{\text{Salizin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_6H_4 < {CH_2OH \atop OH}} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid braun. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Aus der Lösung wird durch Wasser ein roter Körper abgeschieden.

Monobromsalizin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2\,H_2O$. Durch Eintröpfeln von Brom in die konzentrierte wäßrige Lösung des Salizins. Prismen. Smp. 170°. Leicht löslich in heißem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether.

Saligenin $C_7H_8O_2$. Glänzende Tafeln. Smp. 82°. Sublimiert bei 100°. Leicht in Weingeist und Aether, auch in heißem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung.

Nachweis des Salizins neben anderen Verbindungen.

Analog Arbutin (siehe S. 802). Kann auch aus wäßriger Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Populin (Benzoylsalizin)

$$C_{20}H_{22}O_8 + 2\,H_2O = C_{13}H_{17}(C_6H_5CO)O_7 + 2\,H_2O.$$

In Pappelarten.

Weiße Nadeln. Smp. 180°. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, schwer löslich auch in kaltem Weingeist, unlöslich in Aether.

Linksdrehend. $[\alpha]_j = -53^0$ ($p = 1$). Geschmack süßlich.

Wird durch Emulsin nicht angegriffen, durch verdünnte Säuren dagegen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{20}H_{22}O_8} + 2\,H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Zerfällt mit Alkalien in Benzoesäure und Salizin.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2\,H_2O$ (Glukosid des Phloretins oder p-Oxyhydratropasäurephlorogluzinesters

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH & & (1)\\ CH \,.\, CH_3 \,.\, CO \,.\, O \,.\, (OH)_2H_3C_6 & & (4)\end{matrix}\right).$$

In der Rinde, besonders der der Wurzeln von Prunaceen und Pomaceen.

Weiße, seidenglänzende Nadeln. Smp. des wasserhaltigen bei 108—109° unter Entweichen des Wassers, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann nochmals bei 170—171°.

Löslich in etwa 1000 Teilen kaltem Wasser, leicht in heißem und in Weingeist, kaum in Aether.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{22,5°} = -49,40° - 2,41\,p$ (in 97%igem Weingeist für p = 1—5).

Geschmack bitterlich süß.

Heiße, verdünnte Salzsäure spaltet in Phloretin (p-Oxyhydratropasäurephlorogluzinester) und Glykose:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Phloridzin absorbiert gasförmiges Ammoniak. Die dabei entstehende Masse färbt sich an der Luft gelb, orange, purpurrot, zuletzt blau.

Die wäßrige Lösung des Phloridzins wird mit Eisenchlorid dunkelviolett.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, bei leichtem Erwärmen mit oranger Farbe; mit Vanadinschwefelsäure erwärmt rot bis rotviolett.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$. Farblose, süß schmeckende Blättchen. Smp. 180°. Schwer in Wasser oder Aether, leicht in Weingeist löslich. Die Lösung in Ammoniak scheidet rasch ein gelbes Additionsprodukt aus.

Iridin (Irigeninglukosid)

$$C_{24}H_{26}O_{13} = C_6H_2\begin{cases}OH\ (3)\\ OCH_3(4)\\ OCH_3(5)\\ CH_2—C\overset{O}{\diagdown}\ CO\overset{OCH_3}{<\!\!=\!\!>}O\,.\,C_6H_{11}O_5.\\ \qquad\ \underset{O}{\diagdown\diagup}\end{cases}$$

Feine, weiße Nadeln. Smp. 208°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heißem Weingeist, nicht in Aether. Wird mit Kalilauge tief gelb. Zerfällt durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Irigenin und Glykose.

$$\underset{\text{Iridin}}{C_{24}H_{26}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Irigenin}}{C_{18}H_{16}O_8} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das ***Irigenin*** bildet farblose Rhomboeder. Smp. 186°. Schwer löslich in Wasser, schwerer in Aether, leicht in Weingeist und Chloroform. Die Lösung in verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid violett. Die Lösung in Alkalien ist zunächst hellgelb und färbt sich später dunkel.

Aglykon ein Derivat des Styrols.

Coniferin (Glukosid des Coniferylalkohols)

$$C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O = C_6H_3\begin{cases} CH:CH.CH_2OH & (1) \\ O.CH_3 & (3) \\ O.C_6H_{11}O_5 & (4) \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Weit verbreitet in verholzten Geweben, außerdem besonders im Cambialsaft der Coniferen.

Farblose, glänzende Nadeln. Smp. 185°. Verlieren ihr Kristallwasser bei 100°. Löslich in 200 Teilen kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Weingeist, nicht in Aether.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -66{,}9^\circ$ (0,6%ige wäßrige Lösung). Geschmack schwach bitter.

Nicht fällbar durch Bleiacetat oder Bleiessig.

Wird durch Emulsin langsam in Coniferylalkohol und Glykose gespalten:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Coniferyl-alkohol}}{C_{10}H_{12}O_3} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Gibt durch Oxydation mit Chromsäuremischung Vanillin (siehe S. 147), durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung Eugenol.

Reaktionen: 1. Mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelviolett, allmählich rot.

2. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure tritt Blaufärbung auf.

3. Gibt Farbenreaktionen mit Phenolen und konzentrierter Salzsäure, so mit Phlorogluzin-Salzsäure rot.

Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3$. Farblose Prismen. Smp. 73—74°. Schwer löslich in Wasser, auch in heißem, gut in Weingeist, Aether und Alkalien. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin.

Daphnin (Glukosid des Daphnetins oder 3,4-Dioxycumarins)

$$C_{15}H_{16}O_9 + 2\,H_2O.$$

Im Seidelbast (*Daphne mezereum*) und anderen Daphnearten.

Farblose Prismen oder Nadeln. Verlieren ihr Kristallwasser bei 100°, schmelzen unter teilweiser Zersetzung bei ca. 200° und sublimieren bei weiterem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in den heißen Flüssigkeiten, nicht in Aether; in Alkalien mit gelber Farbe.

Geschmack adstringierend bitter. Reaktion sauer.

Nicht fällbar durch Bleiacetat. Die auf Zusatz von Bleiessig gelbe Lösung gibt beim Kochen gelben Niederschlag.

Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden beim Kochen reduziert.

Die konzentrierte wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid bläulich. Daphnin färbt sich mit konzentrierter Salpetersäure rot.

Wird durch Mineralsäuren in Daphnetin und Glykose gespalten.

$$\underset{\text{Daphnin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{Daphnetin}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Daphnetin (3,4-Dioxycumarin) $C_9H_6O_4 = C_6H_2\begin{cases} CH : CH . CO & (1) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; O & (2) \\ (OH)_2 & (3,4) \end{cases}$

Hellgelbe Prismen. Smp. 253—256°. Sublimierbar. Leicht löslich in heißem Wasser und Weingeist; löslich in Alkalien mit rotgelber Farbe, in Salpetersäure mit roter.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid grün, auf dann folgenden Zusatz von Natriumcarbonat rotviolett. Vgl. auch S. 383.

Trennung des Daphnins von anderen Verbindungen.

Man reinigt eventuell durch Fällung mit Bleiacetat, fällt dann das Daphnin kochend mit Bleiessig und zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Aesculin (Glukosid des Aesculetins oder 4,5-Dioxycumarins)

$$C_{15}H_{16}O_9 + 1\,^1\!/_2\,H_2O.$$

In der Rinde der Roßkastanie (von *Aesculus hippocastanum*) und wohl noch in anderen Pflanzen.

Weiße, glänzende Prismen, die oft strahlige Aggregate bilden. Verliert das Kristallwasser bei 120—130° unter Zusammensintern und schmilzt bei ca. 200°. Schwer löslich in kaltem, leicht (in 12,5 Teilen) in siedendem Wasser, auch in siedendem Weingeist besser als in kaltem.

Linksdrehend. Die wäßrige Lösung zeigt noch in großer Verdünnung blaue Fluoreszenz, die durch Säuren verschwindet, durch Alkalien wieder eintritt.

Reaktion sauer. Geschmack schwach bitter.

Nicht fällbar durch Bleiacetat, aber durch Bleiessig.

Emulsin und Säuren spalten in Aesculetin und Glykose.

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{Aesculetin}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Reaktionen: 1. Fluoreszenz siehe oben.

2. Aesculin gibt mit Salpetersäure geschüttelt eine gelbe Lösung, die mit Ammoniak übersättigt tief blutrot wird (Sonnenschein)[1].

3. Die Lösung von etwas Aesculin in wenig konzentrierter Schwefelsäure wird durch allmählichen Zusatz von etwas Natriumhypochlorit intensiv violett (Raby)[2].

Aesculetin (4,5-Dioxycumarin)

$$C_9H_6O_4 + H_2O = C_6H_2 \begin{cases} CH:CH.CO & (1) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O & (2) \\ (OH)_2 & (4,5) \end{cases} + H_2O\cdot$$

In der Rinde der Roßkastanie und in den Samen von *Euphorbia Lathyris*.

Feine Nadeln. Smp. ca. 270° unter teilweiser Verflüchtigung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, auch in heißem Weingeist, kaum in Aether. Geschmack bitter. Fluoreszenz der wäßrigen Lösung gering. Die alkalische Lösung ist gelb. Reduziert alkalische Kupferlösung. Die wäßrige Lösung mit Eisenchlorid grün. Geht durch Reduktion mit Natriumamalgam in Aescorcin $C_9H_8O_4$ über, dessen grüne alkalische Lösung an der Luft rot wird. Vgl. auch S. 382.

Nachweis des Aesculins neben anderen Verbindungen.

Die Isolierung des Aesculins erfolgt nach vorgehender Bleiacetatfällung durch Fällung mit Bleiessig und Zersetzung des Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff. Durch die Fluoreszenz und die angegebenen Reaktionen ist es dann leicht zu identifizieren.

Scopolin. (Wahrscheinlich Glukosid des Methyläsculetins.) In der Wurzel von *Scopolia jabonica* und wohl noch anderen Solanaceen.

Nadelförmige Kristalle. Smp. 218°. Löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Chloroform. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz. Wird durch verdünnte Säuren unter Bildung von Zucker (Glykose?) und Scopoletin (Methyläsculetin) gespalten.

---

[1]) Sonnenschein, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **9** (1876) 1183.

[2]) Raby, nach Pharm. Zentralh. **25** (1884) 502.

Scopoletin (Chrysatropasäure, β-Methyläsculetin, Gelseminsäure, 4-Oxy-5-methoxycumarin)

$$C_{10}H_8O_4 = C_6H_2 \begin{cases} CH:CH.CO\ (1) \\ \quad\quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\; O\ (2). \\ OH\ (4) \\ OCH_3\ (5) \end{cases}$$

In vielen Solanaceen und in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens*.

Glänzende blaßgelbe Nadeln. Smp. 198—199°. Schwer löslich in kaltem, besser in siedendem Wasser, leicht in heißem Weingeist und in Chloroform, schlecht in Aether.

Die Lösungen in Wasser und Weingeist fluoreszieren schön blau, besonders nach Zusatz von Alkali. Reduziert alkalische Kupfer- und Silberlösung.

Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid grün, mit Kaliumpermanganat dunkelgrün, auf dann folgenden Zusatz von verdünnter Schwefelsäure indigoblau (E. Schmidt).

Nachweis des Scopoletins neben anderen Verbindungen (Gadamer)[1].

Der schwefelsaure Auszug wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Wird dessen Verdunstungsrückstand mit heißem Wasser aufgenommen und das Filtrat mit Kalkwasser schwach alkalisch gemacht, so zeigt sich die blaue Fluoreszenz.

Hesperidin (Hesperetin-Rhamno-Glukosid) $C_{50}H_{60}O_{27}$. Verbreitet in der Familie der Aurantiaceen, kommt auch in Buccoblättern und wahrscheinlich auch in den Staubfädenhaaren von *Verbascum* vor.

Feine, mikroskopische Nadeln. Smp. 251° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, Benzol, Chloroform, besser in Essigsäure, leicht mit gelber Farbe in Alkalien. Geschmacklos.

Wird durch verdünnte Säuren in Hesperidin, Rhamnose und Glykose gespalten:

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Hesperetin}}{2\,C_{16}H_{14}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Reaktionen: 1. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht.

2. Verdampft man die alkalische Lösung zur Trockene und übersättigt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt beim Erwärmen rote bis violette Färbung ein.

3. Erhitzt man Hesperidin mit Natriumamalgam und Wasser, so gibt das Filtrat mit Salzsäure einen Niederschlag, der sich in Weingeist mit rötlicher Farbe löst.

Mikrochemie. Scheidet man Hesperidin aus alkalischer Lösung

---

[1]) Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie (1909) S. 605.

durch Säuren ab, so entsteht an der Oberfläche ein gelbliches Häutchen. Es setzt sich aus Sphärokristallen zusammen, die aus einem dichten glänzenden Kern mit einer Umhüllung zarter, spitzer Nadeln bestehen. Später bildet sich ein Niederschlag. Er besteht zum Teil aus Garben gekreuzter Nadeln, die zu den mannigfachsten Aggregaten zusammentreten können, zum Teil näpfchenförmigen, in der Mitte etwas eingesenkten Scheiben mit Formen, bei denen 2—3 Kreisscheibchen mit scharfen Kanten zusammenlagern (Zenetti)[1].

Hesperetin (Phlorogluzinester der m-Oxy-p-Methoxyzimtsäure)

$$C_{16}H_{14}O_6 = C_6H_3 \begin{cases} CH:CH.COO(OH)_2.C_6H_3 & (1) \\ OH & (3). \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

Glänzende weiße Blättchen, Smp. 226° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Weingeist. Zerfällt durch Kochen mit Alkalien in Phlorogluzin und Hesperetinsäure (m-Oxy-p-Methoxyzimtsäure).

Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Natriumamalgam dieselben Reaktionen wie Hesperidin.

Nachweis des Hesperidins neben anderen Verbindungen.

Man löst erst durch Aether, Weingeist, Wasser alle anderen Körper möglichst weg, löst dann in Alkali und fällt durch Säuren, wobei man leicht die charakteristischen Sphärokristalle des Hesperidins erhält.

Aglykon ein Derivat des Anthracens.

Barbaloin (Emodin-Arabinosid) $C_{20}H_{18}O_9 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (aus Methylalkohol) $+ 4 H_2O$ (aus Wasser). In den meisten Aloesorten mit Ausnahme der Natalaloe.

Gelbe Nadeln, die bei 100° das Kristallwasser verlieren und, wenn vorher getrocknet, bei 146—148° schmelzen. Gut löslich in Wasser und Weingeist, schlecht in Aether. Geschmack sehr bitter.

Dreht in Wasser nach rechts, in Essigäther nach links. $[\alpha]_D$ in essigätherischer ca. 0,9 %iger Lösung $= -10{,}4°$; in wäßriger ca. 1 %iger Lösung $= +21{,}4°$.

Wird durch salzsäurehaltigen Weingeist nur langsam (nach mehreren Monaten) in Aloe-Emodin und d-Arabinose gespalten:

$$\underset{\text{Barbaloin}}{C_{20}H_{18}O_9} + H_2O = \underset{\text{Aloe-Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Arabinose.}}{C_5H_{10}O_5}$$

Reaktionen: 1. Die weingeistige Lösung färbt sich mit Ammoniak braunrot.

---

[1]) Zenetti, Arch. d. Pharm. **233** (1895) 104.

2. Man dampft mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) ein und versetzt die weingeistige rote Lösung des Rückstands mit weingeistiger Cyankaliumlösung. Es tritt Violett-, dann Rosafärbung ein (Formánek)[1].

3. 10 ccm einer 0,1%igen Lösung werden mit je 1 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung und 2%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Beim Aufkochen tritt himbeerrote Färbung ein (Hirschsohn)[2].

4 Mit Isobarbaloin verunreinigtes Barbaloin gibt die Reaktion von Klunge (siehe unten).

5. Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen Niederschlag.

6. Läßt man auf eine Lösung von Barbaloin in konzentrierter Schwefelsäure die Dämpfe rauchender Salpetersäure einwirken, so entsteht eine grüne oder blaue Färbung mit violetter, äußerer Zone. Beim Verdünnen mit Wasser tritt kirschrote, durch Natronlauge tief karminrot werdende Färbung auf (Léger)[3].

Isobarbaloin $C_{20}H_{18}O_9 + 4H_2O$ (aus Methylalkohol) $+ 3H_2O$ (aus Wasser). Begleiter des Barbaloins. Gelbe, mikroskopisch kleine Blättchen oder Nadeln (aus Wasser).

Dreht in wäßriger Lösung sehr schwach nach rechts, in essigätherischer nach links. $[\alpha]_D = -19,4^0$ (in ca. 0,9%iger essigätherischer Lösung).

Gibt wie das Barbaloin bei der Hydrolyse mit salzsäurehaltigem Weingeist d-Arabinose und Emodin.

Gibt die Klungesche[4]) Reaktion: Verdünnt man die Lösung bis beinahe zur Farblosigkeit, so tritt auf Zusatz eines Tropfens Kupfersulfat Gelbfärbung ein. Setzt man dann ein wenig Chlornatrium oder Blausäure hinzu, so entsteht im ersten Fall beim Erwärmen, im zweiten auch in der Kälte Rotfärbung.

Isobarbaloin verhält sich bei der Reaktion von Léger (siehe oben 6) wie Barbaloin, mit dem Unterschied, daß beim Uebersättigen mit Natronlauge tief violettrote Färbung auftritt.

Natalaloin. Vielleicht $C_{23}H_{26}O_{10}$. Blaßgelbe, mikroskopisch kleine rechtwinklige Tafeln. Smp. 203°. Kaum löslich in Wasser, verhältnismäßig gut in Weingeist und Essigäther, schlecht in Aether löslich. $[\alpha]_D = -10,7^0$ (in ca. 0,5%iger essigätherischer Lösung).

---

[1]) Formánek, Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 409.

[2]) Hirschsohn, Pharm. Zentralh. **42** (1901) 64.

[3]) Léger, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **43** (1904) 461.

[4]) Klunge, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **20** (1882) 497; **21** (1883) 2; Heuberger, ebenda **37** (1899) 508.

Reaktionen: 1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit einem Körnchen Mangansuperoxyd oder Kaliumbichromat grün (Léger)[1].

2. Die Lösung in Natronlauge wird durch Ammonpersulfat violett (Léger)[1].

3. Mit einem Körnchen Jodsäure erhitzt geben Lösungen des Natalaloins intensive Rotfärbung (Tschirch und Klaveness)[2].

4. Gibt die Reaktion von Klunge (siehe oben) nicht, auch nicht die Reaktion von Bornträger (siehe unten).

5. Bei der Reaktion von Léger (siehe oben 6) wird die Lösung in Schwefelsäure bei Verdünnen mit Wasser violett, beim Uebersättigen mit Natronlauge schmutziggrün.

Nachweis der Aloine neben anderen Verbindungen.

1. Man schüttelt die wäßrige, eventuell von Weingeist befreite Flüssigkeit mit Aether oder Benzol aus und schüttelt die ätherische oder benzolische Lösung nach Entfernung der wäßrigen Flüssigkeit mit verdünntem Salmiakgeist durch. Dieser färbt sich entweder sofort oder nach längerer Zeit (12—15 Stunden) himbeerrot (Bornträgersche Reaktion[3]); geht auch mit anderen Oxymethylanthrachinonen).

Ueber andere Verfahren siehe Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie, S. 422.

2. Zum Nachweis von Aloe in Gemischen mit Auszügen oxymethylanthrachinonhaltiger Drogen hat G. Moßler[4]) folgendes Verfahren ausgearbeitet:

Aus weingeistigen Flüssigkeiten wird der Weingeist verjagt, feste Proben werden zunächst mit Weingeist ausgekocht, dann ebenfalls der Weingeist entfernt. Die Rückstände nimmt man mit Wasser auf und erwärmt 100 ccm des Filtrats mit 5 ccm 10 %iger Schwefelsäure ½ Stunde auf dem Wasserbad. Die Schwefelsäure wird mit der eben nötigen Menge (durch Titration zu ermitteln) Barytwasser gefällt, der Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat auf 100 ccm eingeengt. Man klärt mit Bleiessig (tropfenweiser Zusatz; Vermeidung eines Ueberschusses) und macht mit 10 ccm Filtrat folgenden Vorversuch: Man entbleit mit Natriumsulfat oder verdünnter

---

[1]) Léger, Compt. rend. **128**, 401; nach Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **37** (1899) 506.

[2]) Tschirch u. Klaveness, Arch. d. Pharm. **239** (1901) 235.

[3]) Bornträger, Zeitschr. f. anal. Chem. **19** (1880) 166.

[4]) Moßler, Pharm. Post **46** (1913) 313; Chem. Zentralbl. **1913** I, 1843.

Schwefelsäure und teilt das Filtrat in zwei Hälften. Die eine Hälfte schüttelt man mit 4—5 ccm Benzol aus, das Benzol mit verdünntem Ammoniak. Letzteres darf sich höchstens hellrosa färben, wenn die fremden Oxymethylanthrachinone entfernt sind[1]). Gelbfärbung der Benzolschicht weist auf Aloe hin.

Bei genügender Ausfällung versetzt man die zweite Hälfte der entbleiten Lösung mit überschüssigem Bromwasser. Sofort eintretende flockige Fällung deutet auf Aloin. Man entbleit dann die Hauptlösung und stellt damit die Reaktionen von Hirschsohn (siehe oben) und Schouteten[2]) an. Für letztere versetzt man 10 ccm Filtrat mit 2 bis 3 g Borax, erwärmt unter Umschütteln schwach und läßt 1/4 Stunde stehen. Grüne Fluoreszenz des Filtrats zeigt Aloe an.

III. Aglykone heterocyclisch.

Aglykon ein Derivat des Xanthons.

Apiin (Glukoapiosid des 1,3,4-Trioxyflavons) $C_{26}H_{28}O_{14} + H_2O$. In Petersilie, Sellerie und anderen Umbelliferen.

Weiße, seidenglänzende Nadeln. Smp. 228°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Alkalien lösen es mit gelber Farbe. Scheidet sich meist gallertig aus.

Rechtsdrehend. $[\alpha]_j = +173^0$ (in schwach weingeistiger Lösung). Geruch- und geschmacklos. Die wäßrige Lösung gibt mit Bleiacetat keine Fällung, mit Bleiessig gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid braunrote, mit Ferrosulfat blutrote Färbung.

Wird durch Kochen mit 14%iger Salzsäure in Apigenin, Apiose und Glykose gespalten:

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Apiose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Apigenin (1,3,4'-Trioxyflavon) $C_{15}H_{10}O_5$ =

```
              CH  O
        OH . C/\C/\C . C6H4OH
             |   |  |
          CH \  /C\/ CH
              C   CO
              OH
```

Hellgelbe Nadeln. Smp. 292°. Auch in Weingeist schwer löslich. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Weingeistige Lösung mit Eisenchlorid braunschwarz, mit Ferrosulfat braunrot.

---

[1]) Ist dies nicht der Fall, d. h. ist die ammoniakalische Schicht deutlich rot, so ist die Hauptmenge noch weiter mit Bleiessig zu versetzen.

[2]) Schouteten, Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins 46 (1908) 249.

Quercitrin (Quercetin-Rhamnosid) $C_{21}H_{22}O_{12} + 2\,H_2O$. Außer in der Quercitronrinde (von *Quercus tinctoria*) im Pflanzenreich weit verbreitet.

Gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 100° im Vakuum das Kristallwasser verlieren. Smp. des wasserfreien 168°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und in Alkalien. Geschmack bitter.

Fällbar durch Bleiacetat. Die wäßrige oder weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelgrün. Reduziert Gold- und Silbersalze in der Kälte.

Wird durch verdünnte Mineralsäuren in Quercetin und Rhamnose gespalten.

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{14}O_6}$$

Quercetin (1,3,3′,4′-Tetraoxyflavonol)

$$C_{15}H_{10}O_7 + 2\,H_2O =$$

```
            CH   O
             C
  OH . C/   /  \C . C6H3(OH)2
       |        |
       CH       C . OH        + 2 H2O.
         \/C\/
         C   CO
         OH
```

Weit verbreitet im Pflanzenreich.

Gelbe Nädelchen. Smp. 310° (unter teilweiser Zersetzung). Selbst in siedendem Wasser sowie in kaltem Weingeist und Aether nur wenig löslich, besser in heißem Weingeist. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung gibt mit Bleiacetat roten Niederschlag, mit Eisenchlorid grüne, beim Erwärmen in Dunkelrot übergehende Farbe.

Reduziert Goldchlorid und alkalische Kupferlösung in der Hitze. Die weingeistige Lösung gibt mit Silbernitrat zunächst blutrote Färbung, dann Reduktion. Gibt in der Kalischmelze Phlorogluzin und Protocatechusäure.

Rutin (Quercetin-Rhamno-Glukosid) $C_{27}H_{30}O_{16} + 3\,H_2O$. In den Blättern von *Ruta graveolens*, in den chinesischen Gelbbeeren, in den Kapern, im Buchweizen und anderen Pflanzen.

Hellgelbe Nadeln. Smp. 188—190°. Verliert das Kristallwasser vollständig erst bei 110—115°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether; löslich ferner in Alkalien.

Die Lösung färbt sich mit Bleiacetat gelb, mit Eisenchlorid dunkelgrün.

Zerfällt durch Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin, Rhamnose und Glykose.

$$\underset{\text{Rutin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

B. Glykoside mit N-haltigen Aglykonen.

Nitrilglykoside.

Amygdalin (d-Benzaldehydcyanhydrin-diglukosid)

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 3\,H_2O = C_6H_5CH{<}{}^{CN}_{OC_{12}H_{21}O_{10}} + 3\,H_2O.$$

Verbreitet in den Samen von Prunaceen und Pomaceen.

Glänzende, weiße Blättchen (aus Weingeist) oder prismatische Kristalle (aus Wasser). Smp. ca. 210°. Löslich in 12 Teilen kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, in 900 Teilen kaltem und 11 Teilen siedendem 95%igem Weingeist. Unlöslich in Aether und Chloroform.

Linksdrehend. $[\alpha]_D = -41{,}96^0$ (für das wasserfreie in ca. 1%iger wäßriger Lösung). Nicht fällbar durch Bleiacetat oder Bleiessig. Wird mit konzentrierter Schwefelsäure violettrot.

Bildet mit rauchender Salzsäure eingedampft l-Mandelsäure, die man aus der wäßrigen Lösung des Rückstands mit Aether extrahieren kann.

Versetzt man die wäßrige Lösung mit Emulsin und schüttelt nach 2—3 Stunden mit Chloroform aus, so nimmt dieses d-Benzaldehydcyanhydrin auf. Die wäßrige Lösung enthält Glykose.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd-cyanhydrin.}}{C_6H_5CH{<}{}^{CN}_{OH}} + \underset{\text{Glykose.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Destilliert man den Ansatz (ohne vorherige Behandlung mit Chloroform), so gehen ins Destillat Benzaldehyd und Blausäure über.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Man überzeugt sich zunächst davon, daß nach der Behandlung mit Emulsin (oder eventuell Erhitzen mit verdünnten Säuren) Benzaldehyd (siehe S. 132) und Blausäure (siehe S. 492) im Destillat auftreten. Da es noch andere Glykoside gibt, die dasselbe Verhalten zeigen, so ist das Amygdalin zur strengen Beweisführung entweder zu isolieren, was durch Kristallisation aus Weingeist leicht gelingt, oder man bestimmt den Index der enzymolytischen Reduktion (siehe S. 798/799).

Linamarin (Phaseolunatin, Acetoncyanhydringlukosid)

$$C_{10}H_{17}NO_6 = (CH_3)_2C{<}{}^{CN}_{O\,.\,C_6H_{11}O_5}.$$

In keimenden Leinsamen und den giftigen Mondbohnen.

Farblose, bitter schmeckende Nadeln. Smp. 141°. Leicht löslich in verdünntem Weingeist, Aceton und Chloroform, unlöslich in absolutem Alkohol.

Zerfällt durch Säurehydrolyse in Aceton, Glykose und Blausäure.

$$\underset{\text{Linamarin}}{C_{10}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure.}}{HCN}$$

C. Glykoside mit N- und S-haltigem Aglykon.

Sinigrin (Kaliummyronat)

$$C_{10}H_{16}NS_2O_9K + H_2O = \begin{array}{l} O.SO_2OK \\ | \\ C.S.C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N.C_3H_5 \end{array} + H_2O.$$

Im schwarzen Senf (Samen von *Brassica nigra*) und verwandten Arten, auch im Meerrettich.

Kleine, rhombische Prismen (aus Wasser), Nädelchen (aus Weingeist). Smp. 126—127°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether und Chloroform.

Reaktion neutral, Geschmack bitter.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -17,62°$ (c = 5,22 in wäßriger Lösung).

Die konzentrierte Lösung gibt mit Silbernitrat unter Abscheidung von Glykose einen weißen Niederschlag $C_3H_5.NCS.Ag_2SO_4 + H_2O$, der sich in Ammoniak zunächst löst. Dann erfolgt Abscheidung von Nadeln: $C_3H_5NCS.Ag_2SO_4 + 2NH_3$.

Erhitzen mit wenig Barytwasser bedingt Zersetzung unter Auftreten von Senföl und Bariumsulfat.

Durch das Myrosinenzym des Senfsamens wird Sinigrin gespalten in Allylsenföl (siehe S. 664), Glykose und Kaliumbisulfat.

$$\underset{\text{Sinigrin}}{C_{10}H_{16}NS_2O_9K} + H_2O = \underset{\text{Allylsenföl}}{C_3H_5NCS} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Kaliumbisulfat.}}{KHSO_4}$$

Sinalbin $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O = \begin{array}{l} O.SO_2.O.C_{16}H_{24}NO_5 \\ | \\ C.S.C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N.CH_2.C_6H_4OH\,(1,4) \end{array} + 5H_2O.$

Im weißen Senfsamen (von *Sinapis alba*).

Kleine, gelblichweiße Nadeln. Smp. des lufttrockenen 83—84°, des völlig entwässerten 138,5—140°. Löslich in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether.

Geschmack bitter. Dreht nach links. $[\alpha]_D = -8° 23'$.

Wird durch Spuren von Alkali gelb, durch Salpetersäure vor-

übergehend rot. Durch Silbernitrat oder Quecksilberchlorid entstehen nach einiger Zeit kompliziert zusammengesetzte Niederschläge.

Myrosin spaltet in p-Oxytolylsenföl, Sinapinbisulfat und Glykose.

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}} + H_2O = \underset{\text{p-Oxytolylsenföl}}{C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<OH\ (1)}{<CH_2.CNS\ (4)}} + \underset{\text{Sinapinbisulfat}}{C_{16}H_{24}NO_5HSO_4} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Glykoside mit nicht oder ungenügend bekannter chemischer Zugehörigkeit.

Adonidin. In Adonisarten. Kristallinisches Pulver, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Geschmack bitter. Nicht fällbar durch Bleiacetat, aber durch Bleiessig, ferner durch Gerbsäure.

Reaktionen (nach G. Dragendorff)[1]: 1. Von einer Mischung aus 5 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Weingeist wird Adonidin zu intensiv blauvioletter Lösung aufgenommen. Gibt man dazu einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung. 2. Eine weingeistige Lösung des Adonidins wird mit Selenschwefelsäure himmelblau. 3. Die weingeisige Lösung gibt mit starker Salzsäure rosaviolette Färbung und später grünen Niederschlag.

Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$(?). In den Früchten der Koloquinten. In reinem Zustand Nadeln, gewöhnlich gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Geschmack sehr bitter. Wirkt stark abführend. Nicht fällbar durch Bleiacetat und Bleiessig, aber durch Gerbsäure.

Reaktionen. Mit konzentrierter Schwefelsäure rot, später braun; mit Fröhdes Reagens kirschrot, mit Vanadinschwefelsäure tiefrot, vom Rande her allmählich blau werdend (Johannson)[2].

Trennung von anderen Verbindungen.

Geht im Stas-Ottoschen Gang aus saurer Flüssigkeit in Chloroform (und auch in Essigäther) über.

Condurangin. Aus Kondurangorinde. Wahrscheinlich ein Gemisch. Amorphes gelbliches Pulver. Smp. 184—186° nach vorherigem Zusammensintern bei ca. 150°. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, löslich ferner in Weingeist und Chloroform, unlöslich in Aether. Geschmack bitter. Die wäßrige Lösung reagiert

---

[1]) Dragendorff, Arch. d. Pharm. **234** (1896) 64.

[2]) Johannson, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **24** (1885) 154.

sauer und schäumt stark beim Schütteln. Fällbar durch Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure bei Gegenwart einer Mineralsäure; kann durch Natriumchlorid, Kaliumacetat, Ammoncarbonat und andere Salze ausgesalzen werden.

Reaktionen (nach Dragendorff)[1]: 1. Konzentrierte Schwefelsäure löst tiefrot, später dunkelbraun. 2. Die weingeistige Lösung wird mit Selenschwefelsäure braun, dann blaugrün, beim Erwärmen intensiv grün. 3. Mit einer Mischung gleicher Teile Weingeist und Schwefelsäure tritt rotbraune und nach Zusatz von ein wenig Eisenchlorid innerhalb 1/4 Stunde grünblaue Färbung ein. 4. Mit rauchender Salpetersäure beim Erwärmen rot bis rotviolett.

Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$. In den Maiblumen. Weißes kristallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, kaum in Aether. Dreht nach links. Geschmack bittersüß. Nicht fällbar durch Bleiacetat und Bleiessig. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die allmählich über Rosa in Violett übergeht. Konzentrierte Salzsäure löst in der Kälte mit rotgelber, beim Erwärmen granatroter Farbe (Dragendorff)[2].

Digitalisglykoside[3]).

Digitoxin[4]). In Digitalisblättern. Tafelförmige Kristalle. Smp. 245—246°. Unlöslich in Wasser, löslich in 15 Teilen heißem verdünntem Weingeist (von 69—70 Volumprozent). Wird durch verdünnte Salzsäure bei Gegenwart von Weingeist zersetzt in Digitoxigenin und Digitoxose. In Kilianis Reagens[5]) löst es sich mit rein brauner Farbe.

Löst man das Glykosid in Eisessig, gibt eine Spur Eisenchlorid hinzu[6]) und unterschichtet mit Kilianis Reagens (Kellersche Reaktion)[7]), so entsteht in der Trennungszone ein brauner Ring; darüber

[1]) Dragendorff, l. c. S. 74.

[2]) Dragendorff, Arch. d. Pharm. **234** (1896) 67.

[3]) Vgl. dazu besonders F. Kraft, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 118.

[4]) Vielleicht gibt es zwei Arten von Digitoxin. Vgl. dazu F. Kraft, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 136; H. Kiliani, Arch. d. Pharm. **251** (1913) 580.

[5]) Eine Lösung von 0,05 g Ferrisulfat in 1 g Wasser mischt man mit 100 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure (Kiliani, Arch. d. Pharm. **234** [1896] 273).

[6]) Man kann auch eisenhaltigen Eisessig anwenden aus 100 ccm Eisessig + Lösung von 0,05 g Ferrisulfat in 1 g Wasser (Kiliani, Arch. d. Pharm. **234** [1896] 273).

[7]) Keller, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **5** (1895) 275.

färbt sich der Eisessig nach und nach blau bis blaugrün, nach unten in der Schwefelsäure entsteht keine Reaktion (F. Kraft)[1]. Die Reaktion ist typisch für die Digitoxose[2], siehe S. 179.

Digitoxigenin. Derbe Kristalle, die bei 230° zu erweichen beginnen und bei 236° schmelzen.

Mit eisenhaltiger Schwefelsäure tritt langsam eine eigenartig rote Färbung und starke Fluoreszenz ein. Das Absorptionsspektrum zeigt im Gelb bei 590—570 ein schwaches dunkles Band und schwache Andeutung eines Streifens im Rot von 650—640 (Kiliani)[3].

Gitalin (Digitalein) $C_{28}H_{48}O_{10}$. In Digitalisblättern. Weißes amorphes Pulver. Smp. 150—155°. Physiologisch wirksam. Löslich in 600 Teilen kaltem Wasser, leicht in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Weingeist u. dgl., auch Aceton lösen ebenfalls; die Lösungen zersetzen sich aber nach einiger Zeit unter Ausscheidung von Anhydrogitalin, das sich auch bildet, wenn man die wäßrige Lösung des Gitalins erhitzt.

Löst man das amorphe Gitalin bei gewöhnlicher Temperatur in 1½ Teilen Weingeist, fügt sogleich ¾ Teile Wasser hinzu und schüttelt, so gesteht die ganze Lösung nach einigen Minuten zu einem festen kristallinischen Brei des Hydrats[4] (F. Kraft).

Gitalinhydrat $C_{28}H_{48}O_{10} + 4H_2O$. Meist Kristallrosetten. Schmilzt wasserhaltig bei 75°, wasserfrei (über Schwefelsäure getrocknet) bei 150°. Löslich in ca. 3000 Teilen Wasser, auch in Weingeist schwer löslich, löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Geht durch Fällen aus der Lösung in Chloroform durch Petroläther in die wasserfreie Modifikation über.

Anhydrogitalin $C_{28}H_{46}O_9$. Aus Gitalin zu erhalten (siehe oben). Wetzsteinförmige Kristalle. Smp. 255°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Aether und Essigäther, sehr schwer löslich in Weingeist (800 Teile siedendem) und Methylalkohol; am besten in verdünntem Weingeist löslich.

---

[1] Kraft, Arch. d. Pharm. **250** (1912) 121.

[2] Kiliani empfiehlt neuerdings (Arch. d. Pharm. **251** [1913] 567) die Reaktion folgendermaßen auszuführen: Einige Körnchen der Substanz werden in 4—5 ccm eisenhaltigem Eisessig durch Umrühren mit feinem Glasstab gelöst, dann gibt man langsam 4 oder höchstens 5 Tropfen der eisenhaltigen Schwefelsäure hinzu und erzeugt durch Umschwenken gleichmäßige Mischung: Digitoxin, Gitalin und Anhydrogitalin lassen so in kürzester Frist durch intensive Blaufärbung der ganzen Lösung erkennen, daß aus ihnen Digitoxose abgespalten wurde.

[3] Kiliani, Arch. d. Pharm. **251** (1913) 584.

[4] Nach meinen eigenen Beobachtungen dauert es oft wesentlich länger, bis das Hydrat sich ausscheidet.

Bei der Hydrolyse mit Säure liefern diese Körper Anhydrogitaligenin und Digitoxose.

Gitalin und Anhydrogitalin geben bei der Kellerschen Reaktion (siehe oben) Blaufärbung der mit Schwefelsäure unterschichteten Eisessiglösung, außerdem aber die Kilianische Reaktion, d. h. violette Zone, in der Schwefelsäure, letzteres durch das Anhydrogitaligenin (F. Kraft).

Anhydrogitaligenin $C_{22}H_{34}O_5$. Flache Platten. Smp. 216—219°. Löslich in 12 Teilen kochendem Weingeist. Löst sich in Kilianischem Reagens mit Violettfärbung (F. Kraft).

Anhydrogitaligenin gibt mit eisenhaltiger Schwefelsäure zunächst goldgelbe, dann rote und schließlich, namentlich beim Schütteln an der Oberfläche, rotviolette Färbung. Das Absorptionsspektrum zeigt ein etwas schmäleres Band, am stärksten im Gelb von 540—520, einige Minuten später aber auch 590—540 dunkel, dagegen deutliches Durchschimmern des Grüns von 520—500 (Kiliani)[1].

Gitin. In Digitalisblättern. Feine verfilzte oder büschelig zusammengelegte Nadeln. Smp. 265° (unter Verkohlung). Physiologisch unwirksam. Unlöslich in Wasser, Benzol, Essigäther, Chloroform, löslich in 250 Teilen kochendem Methylalkohol, in 120 Teilen kochendem Alkohol und 25 Teilen heißem verdünntem 70%igem Weingeist. Kristallisiert aus den heißen Lösungen beim Abkühlen.

Gitin löst sich in Kilianis Reagens ohne Färbung.

Spaltet sich mit Säure (bei Gegenwart von Weingeist) in Gitigenin und Galaktose.

Gitigenin. Farblose, schmale dünne Prismen. Smp. unscharf bei 250—260°. Löslich in 25 Teilen heißem Weingeist.

Digitsaponin (Schmiedebergs[2]) Digitonin). In Digitalisblättern und -samen. Existiert in mehreren Modifikationen. Es sind amorphe, weiße, luftbeständige Pulver von den allgemeinen Eigenschaften der Saponine (siehe S. 824). Leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung wird nicht durch Bleiacetat, aber durch Bleiessig gefällt.

Die farblose Lösung in konzentrierter Salzsäure zeigt bei längerem Kochen Violettfärbung. Bei der Hydrolyse entsteht ein Sapogenin neben einer Pentose und Glykose.

Digitalin (Kiliani)[3]) $C_{35}H_{56}O_{14}$. In den Digitalissamen. Farblose aus Körnern bestehende Masse oder (aus Methylalkohol) weiße,

---

[1]) Kiliani, l. c.

[2]) Schmiedeberg, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **3** (1875) 18.

[3]) Kiliani, Arch. d. Pharm. **230** (1892) 250; **233** (1895) 299.

teilweise zu Warzen vereinigte Nädelchen. Smp. 217° (unter Gelbfärbung). In reinem Zustand in Wasser sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform oder in Aether, leicht dagegen in einem Gemisch der beiden, sowie in Weingeist.

Löst sich in Kilianischem Reagens mit goldgelber Farbe, die rasch über Rot in Rotviolett übergeht.

Bei der Kellerschen Reaktion (siehe oben) entsteht an der Berührungsstelle von Schwefelsäure und Eisessig eine karminrote Zone.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit etwas festem Bromkalium rosenrot bis violettrot.

Gibt bei der Hydrolyse Digitaligenin, Digitalose und Glykose.

Digitaligenin $C_{22}H_{30}O_3$. Weiße Nadeln. Smp. 210—212°. Nicht löslich in Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether.

Digitaligenin löst sich in eisenhaltiger Schwefelsäure wie Anhydrogitaligenin (siehe oben). Das Absorptionsspektrum zeigt ein sehr breites Absorptionsband, beginnend im Gelb bei 595, reichend bis ca. 475 im Blau; das ganze Grün verdeckt (Kiliani)[1].

Digitonin (Kiliani)[2] $[C_{27}H_{46}O_{14} + 5\,H_2O]_2$. In Digitalissamen[3]. Farblose Nadeln oder warzenförmige Gebilde. Sintert (vorgetrocknet) bei 225° zusammen.

Schwer in Wasser löslich; löst sich in 56,6 Raumteilen absolutem Weingeist, 223 Teilen 95%igem, 387 Teilen 85%igem, 120 Teilen 50%igem. Linksdrehend.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die durch Zufließenlassen von Bromdampf schärfer wird. Bei der Kellerschen Reaktion (siehe oben) ist die entstehende Zone rosarot und verblaßt bald. Die Lösung in konzentrierter Salzsäure wird beim Erwärmen rotviolett.

Die Hydrolyse führt zu Digitogenin, Glykose und Galaktose.

Digitogenin $C_{15}H_{24}O_3$. Warzen aus Nädelchen. Smp. ca. 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in 30 Teilen Chloroform, 35 Teilen siedendem und 100 Teilen kaltem Weingeist.

Gitonin. Vielleicht $C_{49}H_{80}O_{23}$. Bestandteil des Merckschen Digitonins. Weiße, amorphe Kugeln. Färbt sich bei 255° gelb, ist

---

[1]) Kiliani, Arch. d. Pharm. **251** (1913) 583.

[2]) Kiliani, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **23** (1890); Arch. d. Pharm. **230** (1092) 250.

[3]) Das von Windaus aufgefundene Verhalten des Digitonins zu Cholesterin (vgl. S. 88) kann unter Umständen zum Nachweis des Digitonins herangezogen werden (Margosches, Private Mitteilung).

bei 270° zersetzt. Schwer löslich in Wasser, Weingeist, Aceton und Aether. Löslich bei 22° in 101,8 Raumteilen absolutem Weingeist, 490 Teilen 95%igem, 243 Teilen 85%igem, 128 Teilen 50%igem.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -50{,}69°$ (ca 1%ige Lösung in Pyridin).

Die Hydrolyse verläuft wahrscheinlich nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Gitonin}}{C_{49}H_{80}O_{23}} + 4H_2O = \underset{\text{Gitogenin}}{C_{26}H_{42}O_4} + \underset{\text{(z. T. Galaktose)}}{3C_6H_{12}O_6} + C_5H_{10}O_5$$

Erhitzt man ein wenig Gitonin mit konzentrierter Salzsäure, so tritt zuerst rosarote, nach kurzem Kochen weinrotähnliche Färbung auf; beim Schütteln entsteht grüngelber Schaum (A. Windaus und A. Schneckenburger)[1]).

Gitonin gibt Additionsprodukte mit Cholesterin und Stigmasterin (vgl. S. 88).

Gitogenin $C_{26}H_{42}O_4$ oder $C_{26}H_{44}O_4$. Schmale Blättchen. Smp. 271—272°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Weingeist, schwer löslich in kaltem Eisessig und in Aether, unlöslich in Wasser.

Nachweis der Digitalisglykoside neben anderen Verbindungen.

Im Stas-Ottoschen Gang (siehe S. 675) gehen die Digitalisglykoside (oder wenigstens ein Teil von ihnen) aus der wäßrigen sauren Lösung in Aether oder besser in Chloroform über. Der Verdunstungsrückstand muß dann folgende Reaktionen zeigen:

1. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Bromwasser rot oder violett.

2. Löst man in einigen Kubikzentimetern eisenhaltigem Eisessig (siehe S. 817 Anm. 6) und unterschichtet mit eisenhaltiger Schwefelsäure (ebenda Anm. 5), so entsteht an der Berührungsstelle allmählich ein blauer oder violetter Ring, später nimmt auch der Eisessig bläuliche Färbung an (Keller-Kilianische Reaktion). Aehnliche Ringe können mit Chinagerbsäure auftreten (Beitter)[2]); auch Bruzin und Veratrin können zu Täuschungen Veranlassung geben.

3. Die wäßrige Lösung schäumt beim Schütteln; kocht man dann nach Zusatz von Säure, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab; die Flüssigkeit schäumt nicht mehr und reduziert jetzt Fehlingsche Lösung.

4. Vor allem wichtig ist auch der physiologische Versuch. Die

---

[1]) Windaus u. Schneckenburger, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 2628.

[2]) Beitter, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 137.

Einspritzung der wäßrigen Lösung in den Oberschenkel eines Froschs bewirkt Stillstand des Herzens in Systole.

Gentiopikrin $C_{16}H_{20}O_9$. Neben anderen Glykosiden in den Wurzeln der Enzianarten und anderen Gentianeen.

Nadeln. Aus wasserhaltigen Lösungsmitteln mit ½ H_2O. Smp. 122°; aus absolutem Alkohol wasserfrei. Smp. 191° (wasserfrei). Löslich in 4 Teilen Wasser, 54 Teilen absolutem Alkohol, nicht in Aether, leicht in verdünntem Weingeist. Linksdrehend. $[\alpha]_D = -200{,}9°$. Geschmack bitter.

Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei gelindem Erwärmen karminrot.

Liefert bei der Hydrolyse durch Emulsin oder Säuren Gentiogenin und Glykose:

$$\underset{\text{Gentiopikrin}}{C_{16}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Gentiogenin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Glykose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Gentiogenin $C_{10}H_{10}O_4$. Nadeln. Smp. 185°. Schwer löslich in Wasser. Geschmacklos. Schichtet man die weingeistige Lösung auf konzentrierte Schwefelsäure, so tritt eine blaue Zone auf (Tanret)[1].

α-Hederin $C_{42}H_{66}O_{11} + 2H_2O$. In den Blättern des Efeus (*Hedera helix*). Kristallinisch. Wird erst bei 150° völlig wasserfrei. Smp. 256—257°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Methylalkohol. Verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure wie ein Saponin (siehe S. 824). $[\alpha]_D^{10} = +9{,}68°$ (in Weingeist). Zerfällt bei der Hydrolyse in α-Hederagenin, Arabinose und Methylpentose.

$$\underset{\alpha\text{-Hederin}}{C_{42}H_{66}O_{11}} + 3H_2O = \underset{\alpha\text{-Hederagenin}}{C_{31}H_{50}O_4} + \underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Methylpentose.}}{C_6H_{12}O_5}$$

α-Hederagenin $C_{31}H_{50}O_4$. Rhombische Prismen mit Makrodoma. Smp. 325 bis 326°. Sublimierbar. $[\alpha]_D^9 = +81{,}2°$ (in Pyridin).

Helleborusglykoside (besonders in den Wurzeln der Helleborusarten).

Helleborein $C_{26}H_{44}O_{15}$, $(C_{31}H_{44}O_{15})_3$ (Sieburg)[2]. Warzen aus feinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether. Geschmack süßlich. Reizt zum Niesen.

Schwach linksdrehend. Kann durch Ammonsulfat ausgesalzen werden.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe.

---

[1]) Tanret, Bull. Soc. Chim. France [3] **33** (1905) 1059.

[2]) Sieburg, Arch. d. Pharm. **251** (1913) 154.

Fällbar durch Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, nicht durch Bleiacetat oder Bleiessig.

Erhitzt man mit weingeistiger Salzsäure, so erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit (Dragendorff)[1]. Beruht darauf, daß Helleboretin entsteht, blaue Flocken, die sich in Weingeist lösen.

Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$. Nadeln. Smp. über 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, schwer in Aether. Geschmack scharf brennend. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Trennung von anderen Verbindungen.

Man schüttelt die (am besten neutralisierte) heiße wäßrige Lösung mit Amylalkohol aus (Dragendorff)[2].

Loganin. In den Samen und im Fruchtfleisch der Brechnuß (von *Strychnos nux vomica*). Prismen. Smp. 224°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer in reinem Chloroform und Aether.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter, in Purpur übergehender Farbe.

Parisglykoside. Paristyphnin und Paridin. In der Einbeere (*Paris quadrifolia*).

Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. Amorphes gelblichweißes Pulver. Löslich in Wasser und Weingeist. Geschmack kratzend bitter. Fällbar durch Gerbsäure. Zerfällt durch Säuren zunächst in Paridin und Zucker.

Paridin $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$. Seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schwer löslich in Wasser, besser in Weingeist. Die wäßrige Lösung schäumt beim Schütteln. Geschmack kratzend. Wird durch Salzsäure zersetzt.

Rhinanthin. Hauptsächlich in den Samen, aber auch in anderen Teilen von Scrophulariaceen.

Farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Geschmack bittersüß.

Die weingeistige Lösung wird durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure blaugrün.

---

[1] Dragendorff, Arch. d. Pharm. **234** (1896) 67.

[2] Dragendorff, Die gerichtl.-chem. Ermittelung von Giften (3. Aufl. 1888) S. 308.

Nachweis des Rhinanthins in Mehl und Brot.

Man zieht zum Nachweis in Mehl letzteres heiß mit Weingeist aus und erhitzt den Auszug nochmals eine Zeitlang nach Zusatz von Salzsäure. War Rhinanthin vorhanden, so ist die Flüssigkeit beim Erkalten grün gefärbt (C. Hartwich)[1].

Brot kocht man direkt mit salzsäurehaltigem Weingeist unter gleichzeitiger Anstellung einer Kontrollprobe mit normalem Brot.

Saponine. Eine Gruppe von farblosen und meist amorphen Glykosiden, die im Pflanzenreich sehr weit verbreitet sind. Ihre Hauptvertreter sind die Glykoside der weißen und roten Seifenwurzel, der Quillayarinde, der Guajakrinde, der Kornrade, der Sarsaparille- und Senegawurzel.

Allen Saponinen ist die Eigenschaft gemeinsam, daß ihre wäßrige Lösung beim Schütteln einen starken und lange bestehen bleibenden Schaum gibt, und daß ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure allmählich eine rote bis violette Färbung annimmt. Ferner wirkt ihr Pulver meist niesenerregend und schmeckt kratzend. Die wäßrige Lösung vermag wasserunlösliche Substanzen in Suspension oder Emulsion zu halten und vermag in den meisten Fällen rote Blutkörperchen aufzulösen. Die Saponine verlieren diese Fähigkeit in ihren Additionsverbindungen mit Cholesterin oder Phytosterin, Verbindungen, die entstehen, wenn man die Komponenten in verdünnt-weingeistiger Lösung zusammenbringt; ferner wird die hämolytische Wirkung meist durch Alkalien (auch Magnesia) zerstört.

Viele Saponine haben die Fähigkeit, in kleinen Mengen Fische zu betäuben und zu töten [2]).

In Wasser sind die (unveränderten) Saponine wohl meist überaus leicht löslich, in absolutem Alkohol großenteils unlöslich. 90%iger Weingeist löst in der Hitze schon merkliche Mengen, mehr der weiter verdünnte Weingeist. Die Löslichkeit in Methylalkohol ist meist eine größere als die in Aethylalkohol. Ein analytisch wichtiges Lösungsmittel ist Phenol. Die Saponine sind unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform.

Die Saponine sind meist neutrale Substanzen, einige, die sog.

---

[1]) Hartwich, nach E. Schmidt, Lehrb. d. pharmazeut. Chem. (5. Aufl. 1911) Bd. II, 2. Abt. S. 1986.

[2]) Die fischbetäubenden und hämolytischen Eigenschaften können den regenerierten Saponinen abgehen, die durch Verseifung acetylierten Saponins oder durch Zersetzung von Barytsaponin gewonnen werden.

Saponinsäuren, reagieren sauer und werden zum Unterschied von den neutralen Saponinen durch Bleiacetat gefällt (Kobert)[1]), außerdem auch durch konzentrierte Ammonsulfatlösung.

Die neutralen Saponine werden in vielen Fällen durch Bleiessig oder Barytwasser aus wäßriger Lösung gefällt. Aus den Niederschlägen können die Saponine durch genaue Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, aus den Barytsaponinen auch durch Kohlensäure gewonnen werden. Doch kann bereits die Fällung mit Barytwasser zu Veränderungen führen.

Hydrolyse tritt durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht ein. Neben Zuckern (Pentosen, Methylpentosen, Galaktose, gelegentlich wohl auch Glykose) entstehen flockige Niederschläge, die meist noch Zucker chemisch gebunden enthalten, die sog. Prosapogenine. Das Ende der Spaltung erkennt man daran, daß die Flüssigkeit beim Schütteln kaum mehr schäumt.

Die Prosapogenine, von denen einzelne in kristallinischem Zustand erhalten werden können, sind unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Essigäther und, soweit bekannt, auch in Sodalösung und Natronlauge. Letztere Lösungen schäumen beim Schütteln. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben die Prosapogenine ähnliche Farbenreaktionen wie die Saponine.

Durch weitere Behandlung mit Säuren (meist erst unter Druck) gehen die Prosapogenine unter Abspaltung von Zucker in Sapogenine über.

Nachweis der Saponine neben anderen Verbindungen.

1. Handelt es sich um relativ größere Mengen, so wird man solche Verfahren einschlagen, wie sie zur Darstellung der Saponine benützt werden[2]). Ganz allgemein gültige Verfahren lassen sich bei der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften nicht angeben. Meist wird man zum Ziele kommen, wenn man mit 80—90 %igem Weingeist auskocht und heiß filtriert[3]). In der Kälte wird dann häufig schon Saponin ausfallen, wenn nicht, auf Zusatz von Aether. Da die so erhaltenen Niederschläge meist noch sehr unrein sind, so reinigt man sie nach einem der folgenden Verfahren, von denen aber die Fällung mit Baryt-

---

[1]) Kobert, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 23 (1887) 241.

[2]) Vgl. hierzu Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung (Berlin, bei J. Springer, 1904) S. 42.

[3]) Flüssigkeiten dampft man nach Zusatz von Magnesiumcarbonat zur Trockene und behandelt die Rückstände ebenso weiter.

wasser, vielleicht auch die mit Bleiessig und die Behandlung mit Magnesia schon zu Veränderungen des Saponins Veranlassung geben können.

a) Sind die Saponine durch Bleiacetat, Bleiessig oder Barytwasser fällbar, so macht man die entsprechenden Fällungen, wäscht mit dem Fällungsmittel aus und zersetzt die Niederschläge in geeigneter Weise (siehe oben).

b) Man dampft die wäßrige Lösung der erhaltenen Fällungen nach Zusatz gebrannter Magnesia zur Trockene ein und zieht den fein gepulverten Rückstand heiß mit Weingeist geeigneter Stärke aus. Aus dem Filtrat fällt man eventuell wieder durch Aether das Saponin.

Die erhaltenen Fällungen und Rückstände untersucht man 1. auf ihr Schäumungsvermögen, 2. auf hämolytische Eigenschaften (vgl. unten), 3. auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (Farbenreaktion), 4. auf Spaltbarkeit durch verdünnte Säuren (vgl. S. 825).

Handelt es sich um geringe Mengen, wie beim Nachweis von Saponinen in Nahrungs- und Genußmitteln, so müssen andere Verfahren eingeschlagen werden.

2. Verfahren von Brunner (nach den Angaben von J. Rühle)[1]. Die Flüssigkeiten (Brauselimonaden und ähnliche Getränke) sind, wenn nötig nach Neutralisation mit Magnesiumcarbonat, auf 100 ccm zu bringen. Man versetzt mit 20 g Ammonsulfat und schüttelt mit etwa 9 ccm Phenol wiederholt kräftig aus. Man läßt die wäßrige Schicht ab, versetzt die Phenollösung mit 50 ccm Wasser und schüttelt mit 100 ccm Aether. Etwaige Emulsionsbildung beseitigt man durch Zusatz von ein wenig Weingeist. Nach Trennung der beiden Schichten (eventuell nach 12—24 Stunden) dunstet man die wäßrige Lösung ein und untersucht den Rückstand auf Saponin.

Halberkann[2] empfiehlt, den Phenolauszug zur völligen Befreiung von wäßriger Flüssigkeit entweder zu zentrifugieren oder nach Vermischen mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols mit frisch geglühtem Natriumsulfat zu behandeln. Das Eindunsten der schließlich erhaltenen Flüssigkeit soll bei 60°, das völlige Trocknen im Vakuumexsikkator erfolgen.

Bei dextrinhaltigen Flüssigkeiten dampft man 100 ccm auf etwa 20 ccm ein und versetzt sofort mit 150 ccm 96%igem Weingeist. Nach etwa 1/2 Stunde erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Sieden und filtriert sofort. Das klare Filtrat wird nach Zusatz von Wasser völlig entgeistet, der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, mit 20 g Ammonsulfat versetzt und weiter verfahren wie oben.

---

[1] J. Rühle, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **16** (1908) 165.

[2] Halberkann, nach Chem. Zentralbl. **1913** I, 852.

Die nach dem Brunnerschen Verfahren erhaltenen Rückstände prüft man nach J. Rühle auf ihre hämolytische Wirkung.

Nötig: I. Physiologische Kochsalzlösung (9 : 1000).
II. 1%ige Lösung von defibriniertem Blut[1]) in I.
III. Eine der Konzentration von Lösung II entsprechende Aufschwemmung der Blutkörperchen in Lösung I[2]).

0,1 g des Rückstands wird in 50 ccm I gelöst. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man je 1 ccm der Lösung II oder eventuell III in kleinen, etwa 10 ccm fassenden Reagenzgläsern nebeneinander mit 1, 2 und 3 ccm der zu prüfenden Lösung, schüttelt um und beobachtet nach Aufstellung in einem Reagenzglasgestell. Tritt Klärung, also hämolytische Wirkung, ein, so versetzt man die Lösung des Rückstands mit Cholesterin (etwa 1/5 des Saponins), indem man das Cholesterin in Aether löst, die ätherische Lösung heftig mit der Lösung des Rückstands schüttelt und darauf einige Stunden auf 36 ° erwärmt. Die so behandelte Lösung darf nun, wenn es sich um Saponin handelte, keine hämolytische Wirkung mehr entfalten.

Bei geringen Mengen von Saponin kann man die Reaktion unter dem Mikroskop anstellen.

3. Nachweis des Saponins mit der hämolytischen Methode ohne vorherige Isolierung des Saponins nach Rusconi, siehe Zeitschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **23** (1911) 561.

Zu 2 und 3: Das Ausbleiben der hämolytischen Wirkung ist nicht beweisend für das Fehlen eines Saponins (vgl. S. 824, Anm. 2).

4. Verfahren von Rosenthaler[3]). Man versetzt die auf Saponin zu untersuchende Flüssigkeit mit so viel Salzsäure, daß sie etwa 2,5 % davon enthält[4]), und erwärmt dann auf dem Dampfbad, bis die Hydrolyse beendigt ist, d. h. bis die Flüssigkeit fast nicht mehr schäumt. Man schüttelt sie dann noch warm wiederholt mit größeren Mengen (je 50 ccm) Essigäther aus. Die essigätherische Lösung

[1]) Man erhält es, indem man frisches Rinderblut in ein vorher sterilisiertes und mit etwa 20 Glasperlen von 5—7 mm Durchmesser beschicktes Pulverglas von etwa 0,5 Liter Inhalt füllt und heftig schüttelt.

[2]) Man erhält sie, indem man 100 ccm der Lösung II zentrifugiert, das cholesterinhaltige Serum abgießt und mit Lösung I zum ursprünglichen Volumen wieder auffüllt.

[3]) Rosenthaler, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1913) 154.

[4]) Tritt beim Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag ein, etwa von Glycyrrhizin, so muß dieser abfiltriert werden.

schüttelt man im Scheidetrichter wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus, bis dieses sich nicht mehr mit Silbernitrat trübt, entfärbt, wenn nötig, mit Tierkohle und bringt zur Trockene. Der Rückstand (Prosapogenin) gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rötliche Lösung, die nach kürzerer oder längerer Zeit violett wird. Einen anderen Teil des Rückstands kann man in Sodalösung zu einer beim Schütteln schäumenden Flüssigkeit lösen.

Findet man Saponin nach dieser Methode, während die hämolytischen versagen, so handelt es sich um ein regeneriertes Saponin oder ein natürliches Saponin ohne hämolytische Eigenschaften.

Scillain. In den Zwiebeln von *Scilla maritima.* Hellgelbes amorphes Pulver, leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich. Löst sich in konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sollen Glykose, Buttersäure und Isopropylalkohol entstehen.

Trennung von anderen Verbindungen.

Die Isolierung kann nach Dragendorff (siehe S. 800) erfolgen.

Strophantine (Glykoside der Strophanthussamen).

g-Strophantin $C_{30}H_{46}O_{12} + 9\,H_2O$. Aus den Samen von *Strophanthus gratus* Franch. Farblose, glänzende quadratische Tafeln. Smp. des bei 105° getrockneten Präparats unscharf bei 187—188°. Löslich in etwa 100 Teilen Wasser von 15°, leicht in heißem, in etwa 30 Teilen absolutem Alkohol und etwa 30 Teilen Amylalkohol, schwer in Essigäther, Aether und Chloroform.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -30{,}8°$. Geschmack bitter.

Unterschichtet man die Lösung von 0,01 g Strophantin in 1 g Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird diese rosa bis rot; die wäßrige Flüssigkeit nimmt eine schmutzig-grüne Färbung an (Thoms)[1].

Wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in g-Strophantidin und Rhamnose gespalten.

h-Strophantin $C_{31}H_{48}O_{12}$. Aus den Samen von *Strophanthus hispidus* P.D.C. Amorphes, hygroskopisches Pulver. Smp. ca. 170°. Geschmack bitter. Wird mit konzentrierter Schwefelsäure rot. Ver-

[1]) Thoms, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **14** (1904) 120.

dünnte Säuren spalten in h-Strophantidin (amorph Smp. ca. 180°) und Rhamnose.

k-Strophantin $C_{40}H_{66}O_{19} + 3H_2O$ [1]). Aus den Samen von *Strophanthus Kombé* Oliver. Farblose Blättchen oder kristallinisches Pulver. Smp. (des wasserfreien) 170° (176°). Leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Chloroform, Aether, Benzol.

Rechtsdrehend. Geschmack bitter. Fällbar durch Gerbsäuren.

Reaktionen: 1. Mit konzentrierter Schwefelsäure grün.

2. Fügt man zur Lösung des Strophantins ein wenig Eisenchlorid und dann einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der nach kürzerer oder längerer Zeit (eventuell nach einigen Stunden) smaragdgrün wird (Helbing)[2]).

3. Mit einer Spur Nitroprussidnatriumlösung und dann Natronlauge tritt vorübergehend eine rote Färbung auf (Unverhau)[3]).

Wird durch verdünnte Säure in k-Strophantidin und Strophantobiose-Methyläther gespalten.

k-Strophantidin $C_{27}H_{38}O_7 + H_2O$. Monokline Prismen. Smp. 169—170°, erstarrt dann nach vorherigem Aufschäumen und schmilzt bei 232°. Smp. des wasserfreien 235°. Unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether löslich. Rechtsdrehend. $[\alpha]_D = +44{,}26$ (4%ige weingeistige Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

Vicin $(C_8H_{15}N_3O_6)x + 2H_2O$. Im Samen der Viciaarten und im Runkelrübensaft.

Weiße Nadelbüschel (aus siedendem Wasser oder verdünntem Weingeist), die ihr Kristallwasser bei 120° verlieren. Smp. der kristallwasserfreien Substanz 180° (Zersetzung). Löslich in ca. 100 Teilen Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol; löslich in Alkalien. Hydrolyse mit verdünnten Säuren ergibt Divicin, Ammoniak und reduzierenden Zucker.

Versetzt man, nachdem man kurz mit verdünnter Säure gekocht, mit sehr wenig Eisenchlorid und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht ein violettblauer, beim Kochen sich entfärbender Niederschlag.

Der nach Eindampfen mit Salpetersäure bleibende Niederschlag ist violett gefärbt.

Divicin $(C_4H_7N_4O_2)$. Gelblich oder rötlich gefärbte Nadeln. Löst sich

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen von D. H. Brauns u. O. E. Closson (Journ. of the Amer. Pharm. Association Mai 1913) hat das k-Strophantin die Formel $C_{40}H_{56}O_{15} + 3H_2O$ und folgende Eigenschaften: Unter dem Mikroskop feine Nadeln oder lange Platten. Schmilzt in seinem Kristallwasser bei 158—165°, wenn vorher getrocknet bei 178—179°. $[\alpha]_D = +31{,}6°$ (4%ige Lösung in 94%igem Weingeist).

[2]) Helbing, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **25** (1887) 239; Zeitschr. f. anal. Chem. **30** (1891) 264.

[3]) Unverhau, nach Mercks Reagentienverzeichnis (3. Aufl. 1913) S. 363.

schwer in Wasser, leicht in Kalilauge. Die wäßrige Lösung gibt Niederschlag mit Pikrinsäure und anderen Alkaloidfällungsmitteln und reduziert unter anderem Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Convicin $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$. In den Wickensamen (von Vicia sativa).

Rhombische Blättchen, schwer in kaltem Wasser und Weingeist löslich, leichter in siedendem Wasser (mit saurer Reaktion). Schwerer in verdünnter Schwefelsäure löslich als Vicin. Durch Merkurinitrat fällbar. Hydrolyse führt zu Glykose und Alloxantin.

Xanthorhamnin $C_{28}H_{36}O_{17} + xH_2O$ oder $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$. In den Gelbbeeren oder Avignonkörnern (Früchten von Rhamnus infectoria) und anderen Rhamnusfrüchten.

Gelbe Nädelchen (aus Weingeist mit 2 Mol. C_2H_5OH). Leicht mit goldgelber Farbe in Wasser löslich, ferner in heißem absolutem Alkohol, schwer in kaltem, kaum löslich in Aether und Chloroform.

Geschmacklos, neutral. Die wäßrige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelbraun.

Zerfällt mit verdünnten Säuren in Rhamnetin, Rhamnose und Galaktose.

Rhamnetin (Methylquercetin) $C_{16}H_{12}O_7$. In den Gelbbeeren (siehe oben), deren eigentlicher Farbstoff es ist, neben Xanthorhamnin.

Gelbes, kristallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, ferner mit stark gelber Farbe in Aetzalkalien.

Die weingeistige Lösung wird mit Eisenchlorid braungrün; sie gibt mit Kalk- und Barytwasser eine rotbraune, mit Bleiacetat eine orangegelbe Färbung.

Reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung.

In der Kalischmelze entstehen Phlorogluzin und Protocatechusäure.

Färbt auf Tonerdebeizung gelb, auf Chrom bräunlichgelb, auf Eisen schwarz.

Anhang: ***Glycyrrhizin*** $C_{44}H_{64}O_{19}$. In der Süßholzwurzel, in der Wurzel von *Periandra mediterranea*, der Monesiarinde (von *Chrysophyllum glycyphloeum*) u. a.

Farblose Schuppen oder Prismen. Erhitzt sintert es bei 170° unter Bräunung zusammen und schmilzt bei 205°. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in heißem, auch in heißem verdünntem Weingeist und heißem Eisessig, ferner in Alkalien.

Optisch inaktiv. Geschmack süß. Reagiert sauer. Von den Salzen kristallisieren das saure Kalium- und Ammoniumsalz.

Wird durch verdünnte Säuren in Glycyrrhetin und Glykuronsäure gespalten:

$$\underset{\text{Glycyrrhizin}}{C_{44}H_{64}O_{19}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Glycyrrhetin}}{C_{32}H_{48}O_7} + \underset{\text{Glykuronsäure.}}{2\,C_6H_{10}O_7}$$

Die Lösung des Glycyrrhizins in 50 Teilen 25 %igem Weingeist gibt Fällungen mit Kalk- und Barytwasser, Calcium- und Bariumchlorid, Eisenchlorid, Bleiacetat und anderen Schwermetallsalzen. Mit Quecksilberchlorid (gleiches Volum einer 2 %igen wäßrigen Lösung) entsteht innerhalb 24 Stunden eine dicke klare Gallerte.

Glycyrrhetin $C_{32}H_{48}O_7$. Nädelchen. Smp. 210°. Schwer in Wasser und Aether, leicht in Weingeist löslich. Geschmacklos.

Nachweis des Glycyrrhizins neben anderen Verbindungen.

Man wird stets versuchen müssen, das Glycyrrhizin aus möglichst konzentrierter Lösung durch Schwefel- oder Salzsäure zu fällen. Bei Anwesenheit von viel Extraktivstoffen kann man z. B. so vorgehen, daß man die Lösung oder Flüssigkeit möglichst konzentriert und den eventuell vorsichtig mit Säure versetzten Rückstand mit verdünntem Weingeist auskocht. Nach Neutralisation (ein kleiner Ueberschuß von Alkali schadet nicht) konzentriert man wieder, nimmt mit möglichst wenig Wasser auf und fällt das Glycyrrhizin mit konzentrierter Salzsäure. Bei Anwesenheit von wenig Extraktivstoffen kann man die Vorbehandlung mit verdünntem Weingeist umgehen.

Die ausgeschiedene Fällung prüft man auf süßen Geschmack und auf ihr Verhalten bei der Säurehydrolyse. Besonders wichtig ist dabei die Entstehung von Glykuronsäure (siehe S. 387) und bei deren Weiterzersetzung die von Furfurol (siehe S. 136).

Nachweis des Glycyrrhizin in Lakritzsäften und Pastillen siehe P. Gouirand, Ann. Chim. Annal. Appl. **17** (1912) 292; Chem. Zentralbl. **1912** II, 1494.

Unterscheidung vom Süßstoff von *Eupatorium Rebaudianum* siehe S. 832.

Süßstoff von Eupatorium Rebaudianum $C_{42}H_{72}O_{21}$. Weiße, oft verfilzte Nadeln. Smp. bei 200—210° unter Zersetzung, nachdem bei 180—190° Gelbfärbung und Zusammenballen erfolgt. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Amylalkohol, schwer in Methylalkohol und Aceton, kaum in Aether und Benzol. Geschmack stark süß.

Unterschiede des Eupatoriumsüßstoffs gegenüber Glycyrrhizin
(P. Rasenack)[1].

	Glycyrrhizin	Eupatoriumsüßstoff
Aeußere Beschaffenheit	Amorphes weißes Pulver.	Weiße Nadeln
Geschmack	Ballt auf der Zunge zusammen und löst sich nur langsam mit schwach süßem Geschmack	Löst sich im Speichel leicht und schmeckt stark süß
Verhalten gegen Wasser	Quillt mit wenig Wasser zu einer dicken Gallerte auf; löst sich erst in viel Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit	Löst sich schon in wenig Wasser zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit
Verhalten beim Verdunsten mit Ammoniakflüssigkeit	Liefert neutrales, stark süßes glycyrrhizinsaures Ammonium	Liefert keine neutrale Ammoniumverbindung
Verhalten des Verdunstungsrückstandes mit Ammoniakflüssigkeit gegen heiße Essigsäure	Liefert kristallisiertes, saures glycyrrhizinsaures Ammonium	Liefert keine saure Ammoniumverbindung
Verhalten der wäßrigen Lösung (1 : 50) gegen das gleiche Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 25)	Wird stark gefällt	Wird nicht gefällt
Verhalten derselben Lösung beim Kochen mit Schwefelsäure	Das anfangs wieder abgeschiedene Glycyrrhizin liefert langsam ein schwer lösliches, bisher nicht gut kristallisiert erhaltenes Spaltungsprodukt (Glycyrrhetin)	Liefert leicht ein gleichfalls schwer lösliches, gut kristallisierbares Spaltungsprodukt

Ferner gibt der Eupatoriumsüßstoff zum Unterschied vom Glycyrrhizin in verdünnt-weingeistiger Lösung keine Fällungen mit Calcium- Barium- und Schwermetallsalzen (siehe S. 831).

[1]) P. Rasenack, Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt **28** (1908) 420; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **16** (1908) 413.

Sechsundzwanzigster Abschnitt.

Bitterstoffe

(und andere weder unter die Glykoside noch unter die Alkaloide einzureihende komplizierte Pflanzenstoffe).

Anemonin (Anemonen- oder Pulsatillenkampfer) $C_{10}H_8O_4$. Aus den grünen Teilen zahlreicher Ranunculaceen durch Umlagerung oder Zersetzung des blasenziehenden Anemonols.

Farblose, rhombische Kristalle. Smp. 157—158°. Dämpfe stechend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Weingeist, leicht in heißem und in Chloroform. Geschmack erst allmählich brennend. Gibt mit Alkalien gelbrote Lösungen von Salzen der Anemoninsäure.

Wird die Lösung in verdünntem Weingeist mit Nitroprussidnatrium und dann mit Natronlauge versetzt, so entsteht eine blutrote Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Violett übergeht (Gadamer)[1].

Tetrabromanemonin $C_{10}H_8Br_4O_4$. In Chloroformlösung durch Brom. Oktaeder (aus Benzol).

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ausschütteln des Destillats mit Aether erhält man zunächst das auf der Haut blasenziehende Anemonol, das mit Chloroform in Anemonin übergeht.

Betulin (Betulakampfer) $C_{36}H_{60}O_3$. In der Birkenrinde.

Farblose, verfilzte Nadeln. Smp. 251°. Bei stärkerem Erhitzen entstehen nach Juchten riechende Dämpfe. Bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, Aether, Chloroform, leicht in den siedenden Flüssigkeiten.

Mikrochemie: Die bei der Sublimation entstehenden Kristalle sind zunächst feine, teils isolierte, teils zu mancherlei Aggregaten verwachsene Prismen, später (bei Wechsel des Rezipienten) Prismen, Nadeln und Spieße, zum Teil mit Querbrüchen. Bei längerer Sub-

[1]) Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie 1909 S. 418.

limation können die Nadeln einen kristallinischen Filz bilden. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt unter Gelbfärbung Vakuolenbildung ein (Tunmann)[1].

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ =

```
            CH2    CH______CO
           /   \  /          \
       H2C      CH\           \
        |       |  >O          O
       H2C      CH/           /
           \   /  \          /
            CH2    CH______CO
```

. In spanischen Fliegen (Canthariden) und anderen Insekten.

Farblose, glänzende, rhombische Blättchen. Smp. 210° (218°). Bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 30000 Teilen kaltem und 15000 Teilen heißem Wasser, in 8000 Teilen 1%iger Schwefelsäure, in 800 Teilen absolutem Weingeist, 1660 Teilen Schwefelkohlenstoff, 900 Teilen Aether, 65 Teilen Chloroform und 500 Teilen Benzol, leichter löslich in den heißen Flüssigkeiten, auch in Essigäther und Aceton. Unlöslich in Petroläther. Löslich ferner in Alkalien unter Bildung der Salze der Cantharidinsäure.

Die möglichst neutrale Lösung dieser Salze gibt mit Chlorcalcium und Chlorbarium weiße, mit Kupfersulfat und schwefelsaurem Nickeloxydul grüne, mit schwefelsaurem Kobaltoxydul rote, mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat weiße kristallinische Niederschläge. Mit Palladiumchlorür entsteht sofort ein gelber, haarförmig kristallinischer Niederschlag, später rhombische Kristalle (Masing)[2].

Wirkt blasenziehend.

Besondere Reaktionen sind nicht bekannt. Erwähnenswert ist nur, daß beim Erhitzen mit selensäurehaltiger Schwefelsäure Purpurfärbung eintritt (F. Klein)[3].

Mikrochemie: Bei der Sublimation entstehen rhombische Kristalle, teils Tafeln, teils Prismen, die ein Vertikalprisma, die Basis und ein Makrodoma zeigen. Polarisation lebhaft. Löslich in Kalilauge; scheiden sich daraus nach Zusatz von Säure in der Kälte nur langsam, rascher beim Erwärmen wieder aus (Rosenthaler)[4].

Brechungsindices: 1,56 und 1,52; Achsenwinkel 70° (Kley).

---

[1] Tunmann, Apotheker-Ztg. **26** (1910) 344.

[2] Masing, nach G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften 3. Aufl. (1888) S. 326.

[3] F. Klein, nach Chem. Zentralbl. **1910** II, 1784.

[4] Rosenthaler, Ber. d. deutschen pharm. Gesellsch. **21** (1911) 533.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Man kann bei Gegenwart von Säure Cantharidin mit Chloroform ausschütteln. Andere in Chloroform lösliche Körper kann man vorher aus alkalischer Lösung mit Chloroform entfernen.

Mit dem isolierten Cantharidin stelle man zunächst die blasenziehende Wirkung fest, die mit der Lösung von 0,14 mg Cantharidin in Oel noch eintritt. Man läßt die Lösung in ein Stück Leinwand einziehen und bringt diese mit Heftpflaster auf den Oberarm oder die Brust.

Zur Untersuchung von Blut und Körperteilen erhitzt man diese nach Dragendorff[1]) fein zerschnitten mit Kalilauge, bis eine gleichartige Flüssigkeit entstanden ist, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Chloroform aus, um Verunreinigungen zu entfernen. Dann übersättigt man mit Schwefelsäure, setzt das vierfache Volum Weingeist hinzu, kocht am Rückflußkühler und filtriert heiß. Nach dem Erkalten wird nochmals filtriert. Man destilliert dann den Weingeist ab und schüttelt die zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit mit Chloroform aus, das dann beim Verdunsten das Cantharidin zurückläßt.

Da Cantharidin auch mit Weingeist flüchtig ist, so scheint es mir empfehlenswert, vor dem Abdestillieren des Weingeists nochmals alkalisch zu machen, nach dessen Entfernung mit Säure nochmals zu erwärmen und dann erst mit Chloroform auszuschütteln. Dieses muß vor dem Abdestillieren durch Ausschütteln mit Wasser von der Schwefelsäure völlig befreit sein.

Cotoin (Benzoylmethylphlorogluzin, Trioxybenzophenonmethyläther) $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5CO \cdot C_6H_2 \begin{smallmatrix} -OH & (2) \\ \cdot O.\ CH_3 & (4) \\ -OH & (6) \end{smallmatrix}$. In der Cotorinde.

Hellgelbe Prismen oder Tafeln. Smp. 130°. Kaum in Wasser und Petroläther löslich, leicht in Weingeist u. dgl., auch in Alkalien. Geschmack scharf. Niesenerregend. Reduziert in der Wärme alkalische Kupferlösung, Silber- und Goldsalze in der Kälte.

Kalischmelze liefert Benzoesäure und Phlorogluzin.

Die Eisessiglösung des Cotoins gibt mit rauchender Salpetersäure blutrote Färbung.

Paracotoin $C_{12}H_8O_4$. In der Paracotorinde. Hellgelbe Blättchen. Smp. 152°. Schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Weingeist und Aether. Die rasch gelb werdende Lösung in Salpeter-

[1]) Dragendorff, l. c. S. 325.

säure liefert einen gelben Eindampfrückstand, der durch Alkalien hellrot und dann bald braungelb wird (Formánek)[1].

Elaterin. Wahrscheinlich ein Gemisch. Im Elaterium (Saft von *Ecballium Elaterium*). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwer in Aether.

Wirkt stark abführend.

Mit konzentrierter Schwefelsäure über Gelblichbraun dunkelrot.

Fröhdes Reagens: Erst grün, dann braun; Vanadinschwefelsäure blau.

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann aus saurer Flüssigkeit durch Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt werden.

Embeliasäure $C_{18}H_{28}O_4$. In den Früchten von *Embelia Ribes*.

Goldglänzende Blättchen. Smp. 142°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist u. dgl., ferner in Alkalien mit violettroter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt violettrote Färbung, die mit Wasser unter Abscheidung gelber Flocken verschwindet.

Die Lösung in verdünntem Weingeist gibt mit Eisenchlorid braunroten, mit Bleiacetat grünlichen, mit Kupferacetat schmutziggrünen gallertartigen, mit Silbernitrat rötlichbraunen, mit Zinkchlorid grauvioletten Niederschlag.

Reduktion mit Zink und Salzsäure ergibt Hydroembeliasäure $C_{18}H_{30}O_4$. Farblose Prismen. Smp. 116—117°. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert zu Laurinsäure (siehe S. 291).

Euphorbon $C_{30}H_{48}O$. Im Euphorbium und den Milchsäften vieler Euphorbiaceen. Nadeln. Smp. 115—116° (aus Aceton); 67—68° (aus Petroläther). Im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Petroläther, Aether, Chloroform, Weingeist u. dgl. Geruch- und geschmacklos. Inaktiv.

Zeigt Reaktionen ähnlich denen des Cholesterins (siehe S. 88), so bei der Liebermannschen Reaktion rot, braunrot, braungelb mit einem Stich ins Grünliche, bei Salkowski-Hesse: Chloroform farblos; Schwefelsäure gelb bis orange, nach 10 Minuten tief orangerot; Fluoreszenz stark (Tschirch und Paul)[2].

Dieses Euphorbon ist wahrscheinlich identisch mit der S. 96 beschriebenen Substanz.

---

[1]) Formánek, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **36** (1897) 409.

[2]) Tschirch u. Paul, Arch. d. Pharm. **243** (1905) 280.

Stoffe von Farnrhizomen (Aspidiumarten).

Filixsäure (Filicin). In *Aspidium filix mas* und anderen Arten. Existiert in einer amorphen und einer kristallinischen Modifikation. Letztere bildet gelbliche rhombische Täfelchen. Smp. 184,5°. Unlöslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Essigäther.

Gibt in der Kalischmelze Phlorogluzin (siehe S. 264) und Isobuttersäure (siehe S. 285).

Reaktionen (nach J. Bocchi)[1]: 1. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen vorübergehend rotviolett, dann blutrot. Gleichzeitig tritt ein buttersäureähnlicher Geruch auf (besser beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid zu beobachten). 2. Man schmilzt Filixsäure durch gelindes Erwärmen. Ist die anfangs gelbe Flüssigkeit (unter Entwicklung von buttersäureähnlichen Dämpfen) rot geworden, so läßt man erkalten, nimmt den Rückstand mit Ammoniak auf, fügt zur Lösung eine Spur Eisenchlorid und filtriert. Das Filtrat zeigt violette Färbung. 3. Erwärmt man die Lösung von Filixsäure in Natronlauge, bis sie schmutzigrot wird, fällt durch Salzsäure und löst den Niederschlag in Ammoniak, so erhält man durch Spuren eines Eisenoxydulsalzes eine allmählich verschwindende grünlichblaue Färbung. 4. Erwärmt man die Lösung von Filixsäure in Ammoniak, fällt mit Salzsäure und übersättigt wiederum mit Ammoniak, so tritt durch Spuren eines Eisenoxydsalzes Violettfärbung ein.

Nachweis neben anderen Verbindungen (J. Bocchi)[2].

Man digeriert mit einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 3 Teilen Aether. Das Filtrat wird vom Alkohol und Aether befreit und der Verdampfungsrückstand wiederholt mit Kalkwasser behandelt, bis die Lösung nahezu farblos ist. Diese Auszüge werden nach der Filtration im Scheidetrichter mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, der beim Verdunsten die Filixsäure zurückläßt.

Filmaron $C_{47}H_{54}O_{16}$. In *Aspidium filix mas*.
Gelbes, amorphes Pulver. Smp. ca. 60°. Unlöslich in Wasser,

---

[1]) Bocchi, Apotheker-Ztg. **11** (1896) 596.
[2]) Bocchi, l. c. S. 837.

leicht löslich in Aether, Essigäther und Chloroform, schwer in Weingeist und Petroläther. Filmaron ist eine schwache Säure.

Die weingeistige Lösung zersetzt sich allmählich unter Auftreten von Filixsäure. Erwärmt man Filmaron mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit rotbraun wird, verdünnt mit Wasser und filtriert, so färbt sich ein im Filtrat gekochter Fichtenspan beim Trocknen rot. Die Flüssigkeit und besonders ihr Rückstand riechen nach Buttersäure.

Mit Eisenchlorid gibt die weingeistige Lösung eine rotbraune Fällung.

Aspidin $C_{25}H_{32}O_8$. In *Aspidium spinulosum*. Gelbe, schief abgeschnittene Prismen oder kugelige Aggregate. Smp. 124°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Benzol, auch in Aether, ferner in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft allmählich dunkler wird. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Erhitzen Rotfärbung und Geruch nach Isobuttersäure. Weingeistige Lösung mit Eisenchlorid rot.

Nachweis des Aspidins in Rohfilicin (Hausmann)[1].

Man übergießt mit so viel absolutem Aether, als zur Lösung erforderlich, und stellt das Gefäß nach Verschluß beiseite. Das Aspidin scheidet sich nach wenigen Stunden kristallinisch aus, bei genügender Menge erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei.

Helenin $C_{15}H_{20}O_2$. In der Alantwurzel (von *Inula helenium*).

Farblose Nadeln. Smp. 115° (76°). Kaum in Wasser löslich, leicht in heißem Weingeist und Aether. Gibt mit Natronlauge erwärmt, das Salz der Isoalantonsäure ($C_{15}H_{22}O_3$. Nadeln. Smp. 114°), die beim Ansäuern frei wird und durch Schmelzen wieder in Helenin übergeht.

Hopfenstoffe.

Hopfenbitter $C_{29}H_{46}O_{10}$. Hellgelbe amorphe Masse, löslich in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Geschmack stark bitter. Gibt mit Alkalien starke Gelbfärbung.

α-Lupulinsäure (α-Hopfenbittersäure) $C_{20}H_{30}O_5$. Gelbe Rhomboeder (aus Petroläther). Unlöslich in Wasser, leicht löslich (mit saurer Reaktion) in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Geschmack bitter.

[1] Hausmann, Arch. d. Pharm. **237** (1899) 546.

β-*Lupulinsäure* (β-Hopfenbittersäure). Glänzende Prismen. Smp. 92°.

Untersuchung des Biers auf Bitterstoffe nach G. Dragendorff[1]).

1—2 Liter Bier werden auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft und noch heiß mit Bleiessig und etwas Ammoniak versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat beseitigt man das Blei mit verdünnter Schwefelsäure (zum besseren Absetzen kann man vorher 40 Tropfen einer wäßrigen Gelatinelösung 1 : 20 zusetzen) und neutralisiert mit Ammoniak so weit, daß Methylviolett durch einige Tropfen nicht mehr blau gefärbt wird. Die Flüssigkeit darf bei reinem Bier nicht bitter schmecken. Im anderen Fall dampft man auf ca. 300 ccm ein, schüttelt den Rückstand mit vier Raumteilen absolutem Alkohol durch und filtriert, nachdem man 24 Stunden in der Kälte hat stehen lassen. Aus dem Filtrat wird dann der Weingeist abdestilliert und die saure weingeistige Flüssigkeit mit Petroläther, Benzol und Chloroform ausgeschüttelt. Man macht dann ammoniakalisch und schüttelt der Reihe nach wieder mit denselben Flüssigkeiten aus.

Mit reinem Bier erhält man bei allen diesen Ausschüttlungen nur geringe Rückstände, die nicht oder kaum bitter schmecken und keine besonderen Reaktionen geben.

Bei Hopfensurrogaten ergibt sich folgendes:

1. *Wermutkraut*: In der Petrolätherausschüttlung aus saurer Flüssigkeit ist ätherisches Oel und ein Teil des Bitterstoffs Absynthiin.

Man löst einen Teil des Verdampfungsrückstands in konzentrierter Schwefelsäure: Braune, später violett werdende Flüssigkeit. Ein anderer Teil mit Schwefelsäure und etwas Zucker: Allmählich rotviolette Lösung. Nimmt man den Rückstand mit wenig Wasser auf, so reduziert die wäßrige Lösung ammoniakalische Silberlösung und gibt Fällungen mit Goldchlorid und Kaliumquecksilberjodid, nur schwache Trübungen mit Gerbsäure und Jodjodkalium.

Ebenso verhalten sich die mit Benzol und Chloroform erhaltenen Rückstände aus saurer Flüssigkeit; aus alkalischer nichts Besonderes.

2. *Ledum palustre* (Porst). Im Petrolätherauszug aus saurer

---

[1]) G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften (3. Aufl. 1888) S. 338.

Flüssigkeit etwas ätherisches Oel. Benzol und Chloroform nehmen Ericolin auf und hinterlassen beim Verdunsten eine bitter schmeckende amorphe Masse. Erwärmt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt der Geruch des Ericolinspaltungsproduktes Ericinol auf; konzentrierte Schwefelsäure und Zucker geben dunkel rotviolette Lösung. Goldchlorid und alkalische Kupferlösung reduzieren; Fällung tritt ein mit Jodjodkalium und Gerbsäure, nicht mit Bleiessig.

3. *Menyanthes trifoliata* (Bitterklee). Der Bitterstoff Menyanthin[1]) geht in Benzol und Chloroform über. Der Verdunstungsrückstand gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch des Menyanthols; er reduziert ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung und gibt Trübungen oder Fällungen mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid.

4. Quassia. Petroläther nimmt wenig, Benzol und Chloroform mehr des sehr bitter schmeckenden Quassiins (siehe auch S. 843) auf. Die Rückstände färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker blaßrötlich, reduzieren schwach ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid (besonders der Chloroformrückstand) und geben Fällungen mit Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und Gerbsäure.

5. Ueber Coloquinten siehe S. 816, Colchicumsamen siehe S. 688, Weidenrinde siehe S. 803.

6. Enzian. Man fällt bei der Reinigung (siehe oben) nicht mit ammoniakalischem Bleiessig, sondern mit Bleiacetat, beseitigt aus dem Filtrat das Blei durch die eben nötige Menge Schwefelsäure, verdunstet zur Sirupkonsistenz und dialysiert den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand. Das neutralisierte Dialysat wird nochmals mit Bleiacetat behandelt und aus dem Filtrat das Enzianbitter mit Bleiessig + Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrierte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt; dessen Verdunstungsrückstand färbt in wäßriger Lösung Eisenchlorid braun (ohne eine Fällung wie normale Bierbestandteile zu geben). Er reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und gibt Fällungen mit Brombromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure, Trübungen mit Sublimat und Kaliumquecksilberjodid. Vgl. auch S. 822.

---

[1]) Ein anderer Körper scheint das Glykosid Meliatin (Bridel, Journ. Pharm. Chim. [7] 2 [1910] 165; 4 [1911] 49, 97) $C_{15}H_{22}O_9$. Smp. 223°. Löslich in 10 Teilen Wasser, 31,3 Teilen 90%igem Weingeist, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Spaltbar durch Emulsin unter Entstehung von Glykose. Enzymolytische Reduktionszahl 238 (siehe S. 798). Wird durch Gerbsäure nicht gefällt.

7. Aloe. Man behandelt nur mit Bleiacetat (siehe 6) und schüttelt mit Amylalkohol aus. Vgl. S. 811.

Nach Bornträger schüttelt man eine Probe der Flüssigkeit direkt mit dem doppelten Volum Benzin kräftig aus. Zu der klar abgegossenen Benzinlösung gibt man einige Tropfen Ammoniak und erwärmt unter leichtem Schütteln der Lösung. Das Ammoniak färbt sich sofort schön violettrot.

Kosostoffe (aus den Blüten von Hagenia abessynica).

Kosotoxin $C_{26}H_{34}O_{10}$. Gelbliches amorphes Pulver. Smp. ca. 80° (nach anderer Angabe 62°).

Nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform löslich. Reduziert alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung. Geht durch 20 Minuten langes Kochen mit Barytwasser in α-Kosin (siehe unten) über.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe. Dabei entstehen Buttersäure, Trimethylphlorogluzin und Methylphlorogluzinmethyläther (Smp. 118°, wenn wasserfrei).

*α-**Kosin*** $C_{23}H_{30}O_7$. Gelbe Nadeln. Smp. 160°. Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist und Eisessig, leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Alkalien. Die Lösung in letzteren färbt sich langsam in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rot.

Die weingeistige Lösung wird durch weingeistiges Eisenchlorid ebenfalls nach einiger Zeit rot.

Erwärmt man Kosin gelinde mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Rotfärbung ein. Gleichzeitig bildet sich Isobuttersäure und beim weiteren Erhitzen Methylphlorogluzinmethyläther (siehe oben).

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$. In den Kokkelskörnern.

Farblose Nadeln, meist sternförmig gruppiert. Smp. 199—200°. Schwer löslich in (150 Teilen) kaltem Wasser, besser in heißem (25 Teilen) Wasser und in Weingeist, auch in Chloroform, Amylalkohol und Aetzalkalien, wenig in Aether und Benzol. Kann aus der alkalischen Lösung durch sofortiges Ansäuern wieder unverändert ausgeschieden werden.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{16} =$ ca. $-30°$ (in weingeistiger Lösung). Geschmack sehr stark bitter.

Wirkt auf Fische betäubend.

Zerfällt sehr leicht, auch in neutralen Lösungsmitteln (vollständig in der Hitze), in Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$.

Wird aus ammoniakalischer Lösung durch Bleiessig gefällt.

Reduziert beim Erwärmen alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung. Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen Niederschlag von Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$.

Reaktionen: 1. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

2. Versetzt man Pikrotoxin mit 1—2 Tropfen einer 20%igen Lösung von Benzaldehyd in Weingeist und dann mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich das Pikrotoxin und später die Flüssigkeit violettrot (Melzer)[1].

Nimmt man an Stelle von Benzaldehyd andere Aldehyde, so können andere Färbungen eintreten. Anisaldehyd: Indigoviolett, dann blau (Minovici)[2]; Furfurol: Violett (Thäter)[3].

3. Zerreibt man Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Kaliumnitrat und dann mit 1 Tropfen Schwefelsäure, so tritt nach Uebersättigung mit Natronlauge eine ziegelrote Färbung auf (Langley)[4]. Diese Reaktion geht ähnlich mit Colchicin und vielen aromatischen Körpern.

4. Pikrotoxin gibt die Hager-Salkowskische Reaktion des Cholesterins (siehe S. 88). In dem Maß, als das Chloroform verdunstet, hinterbleibt ein blutroter Fleck (H. Kreis)[5].

5. Eine Spur Pikrotoxin mit einigen Tropfen Natronlauge bis zum Sieden erhitzt, gibt nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen Jodlösung die Jodoformreaktion (J. Sielisch)[6]. Beruht auf der Abspaltung von Aceton, dessen andere Reaktionen (siehe S. 155) auch erhalten werden können. Wird Pikrotoxin mit Natronkalk oder starker Kalilauge im Reagenzglas erhitzt, so tritt der intensive Pfefferminzgeruch des Mesityloxyds auf (Sielisch)[6].

6. Wird Pikrotoxin mit Vanillin-Salzsäure gekocht, so tritt nach einigen Minuten Grünfärbung auf (Rosenthaler)[7].

---

[1]) Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. **37** (1898) 351.

[2]) Minovici, nach Jahresber. d. Pharm. **36** (1901) 475.

[3]) Thäter, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 408.

[4]) Langley, nach Zeitschr. f. anal. Chem. **2** (1863) 404.

[5]) Kreis, Chem.-Ztg. **23** (1899) 22.

[6]) Sielisch, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **45** (1912) 2556.

[7]) Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. **44** (1905) 300.

Nachweis neben anderen Substanzen.

Im Stas-Ottoschen Gang (siehe S. 675) läßt sich Pikrotoxin aus saurer Flüssigkeit am besten durch Chloroform extrahieren. Außer den chemischen Reaktionen ist auch die Einwirkung auf ein Fischchen zu versuchen. In dieser Beziehung ähnlich wirken zwar auch andere Körper, z. B. Saponine (siehe S. 824), doch gehen diese kaum in Chloroform und gar nicht in Aether über und schmecken nicht bitter.

Zum Nachweis im Bier läßt G. Dragendorff[1]) zur Sirupkonsistenz verdunsten und dann vier bis fünf Raumteile Weingeist zusetzen. Nach 24 Stunden filtriert man, destilliert den Weingeist ab und schüttelt den mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzten Rückstand ein- bis zweimal mit Petroläther aus, um Verunreinigungen zu entfernen. Das Pikrotoxin schüttelt man dann mit Chloroform oder Amylalkohol heraus.

Podophyllotoxin. Neben Quercetin (siehe S. 813) im Podophyllin.

Farblose Nadeln. Smp. 117°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und Chloroform. Linksdrehend. Stark abführend.

Geht mit Alkalien erwärmt in Salze der Podophyllinsäure über, die mit Säuren das dem Podophyllotoxin isomere Pikropodophyllin (Smp. 227°; inaktiv) liefern.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Unterschichtet man die Lösung in Eisessig mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), so bildet sich eine blutrote Zone; beim Umschütteln wird die Flüssigkeit ebenfalls rot, später orange (Gadamer)[2]).

Trennung von anderen Verbindungen.

Kann aus saurer Flüssigkeit durch Chloroform ausgeschüttelt werden.

Quassiin. Im Quassiaholz.

Glänzende monokline Prismen. Smp. 210—211°. Schwer löslich in Wasser, Aether, Petroläther, leicht in Weingeist, Chloroform, konzentrierten Säuren und Alkalien. Geschmack stark bitter.

Gibt in wäßriger Lösung Fällung mit allgemeinen Alkaloidreagenzien.

---

[1]) Dragendorff, l. c.

[2]) Gadamer, Lehrbuch d. chem. Toxikologie (1909) S. 425.

Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit ein wenig Rohrzucker rötlich.

Trennung von anderen Verbindungen.

Läßt sich aus saurer Flüssigkeit durch Chloroform ausschütteln.

Nachweis in Bier siehe S. 840.

Rottlerin (Mallotoxin) $C_{33}H_{30}O_9$. In Kamala (von *Mallotus philippinensis*).

Lachsfarbene Tafeln oder Nadeln. Smp. 200°. Nicht in Wasser löslich, schwer in kaltem Weingeist, leicht in Aether, Chloroform und (als schwache einbasische Säure) in Alkalien.

Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung führt zu Zimtsäure und Benzoesäure, Kochen mit Barytwasser zu Methylphlorogluzin und Pseudorottlerin (Smp. 235°), Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub, unter anderem zu Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphlorogluzin.

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$.

In den sog. Wurmsamen, den Blütenknospen von *Artemisia maritima*.

Glänzende rhombische Blättchen. Smp. 170°. Bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimierbar. Färbt sich am Licht gelb.

Löslich in 5000 Teilen kaltem und 250 Teilen siedendem Wasser, leichter in Weingeist und Methylalkohol[1]), 4 Teilen Chloroform, 150 Teilen Aether. Leicht löslich in Alkalien (als Salze der Santoninsäure) und daraus durch Säuren unverändert fällbar.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{15}$ $-175,4°$; $-171,7°$, ($c = 2$ in 90%igem Weingeist). Geschmack der weingeistigen Lösung stark bitter. Reaktion neutral.

Eine konzentrierte Lösung von Santonin in Benzol gibt mit einer frisch bereiteten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure farblose kristallinische Fällung (E. Wedekind)[2]).

Hydroperjodid $[C_{15}H_{18}O_3]J_2 \cdot HJ$. Man trägt fein gepulvertes Santonin in jodhaltige Jodwasserstoffsäure ein. Unter Entfärbung der Flüssigkeit entsteht ein grünbrauner Niederschlag (E. Wedekind)[3]).

---

[1]) 1 g Santonin löst sich in 100 ccm 80%igem Weingeist (17,5°), in 80 ccm absolutem Aethylalkohol (24°), 36 ccm Methylalkohol.

[2]) Wedekind, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 629.

[3]) Wedekind, l. c. S. 628.

R e a k t i o n e n: 1. Die weingeistige Lösung wird beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge intensiv karminrot. Man kann auch in die weingeistige Lösung ein Stückchen Aetzkali bringen, das sich dann mit einer roten Rinde umgibt.

2. Man erwärmt zunächst einige Minuten mit 50%iger Schwefelsäure im Wasserbad. Auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid und weiteres Erwärmen tritt violette Färbung ein (L i n d o)[1].

3. 2—3 Tropfen weingeistiger Santoninlösung werden mit 1 bis 2 Tropfen 2%iger weingeistiger Furfurollösung und 2 ccm Schwefelsäure auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Verdunsten des Weingeists hinterbleibt die Flüssigkeit mit prachtvoll purpurroter Färbung, die über Karmoisinrot, Blauviolett in Dunkelblau übergeht. Zuletzt entsteht eine schwarze Fällung (T h ä t e r)[2]. Man mache zur Kontrolle die Reaktion ohne Santonin, da Furfurol auch mit Schwefelsäure allein eine Farbenreaktion gibt.

N a c h w e i s n e b e n a n d e r e n V e r b i n d u n g e n.

Nach D r a g e n d o r f f[3]) erwärmt man das Untersuchungsmaterial einige Stunden mit Kalkmilch auf dem Dampfbad, koliert (oder wenn möglich filtriert) und schüttelt die Flüssigkeit mit Benzol aus, das aus alkalischer Lösung kein Santonin, aber Verunreinigungen aufnimmt. Das Santonin erhält man, wenn man dann mit Salzsäure ansäuert und mit Benzol oder Chloroform ausschüttelt.

Nach einem anderen von D r a g e n d o r f f vorgeschlagenen Verfahren digeriert man (bei 30°) mehrere Stunden mit durch Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser, fällt fremde Substanzen durch Zusatz von 3 Vol. 96%igem Weingeist, koliert und verfährt nach Abdestillieren des Weingeists weiter wie oben.

Scoparin $C_{20}H_{20}O_{10} + 4\frac{1}{2} H_2O$. Im Besenginster (*Spartium scoparium*) neben Spartein.

Amorphe Masse, seltener gelbe Nadeln. Schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heißem und in Weingeist, leicht in Alkalien (mit gelbgrüner Farbe). Kocht man längere Zeit mit absolutem Alkohol, so geht es in eine schwer lösliche Modifikation (Smp. 235°) über, aus der durch Kochen mit Lauge und Fällen mit Essigsäure die ursprüngliche Modifikation wieder entsteht.

---

[1]) L i n d o, Pharm. Journ. 8, 464.

[2]) T h ä t e r, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 408.

[3]) D r a g e n d o r f f, l. c. (siehe S. 839 Anm. 1) S. 319.

Kocht man mit 7%iger Kalilauge, so entstehen Acetovanillon (siehe S. 170) und Phlorogluzin (siehe S. 264).

Urson $C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O$. In den Bärentraubenblättern (von *Arctostaphylos uva ursi*).

Glänzende Nadeln. Smp. 265°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether. Geruch- und geschmacklos.

Gibt mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure orangegelbe Lösung.

Löst man warm in Essigsäureanhydrid und gibt nach dem Erkalten konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so tritt eine rote, rasch in Violett und Blau übergehende Färbung ein.

Siebenundzwanzigster Abschnitt.

Farbstoffe[1]).

Die allgemeinste und deshalb auch vorzugsweise in der Analyse benutzte Eigenschaft der Farbstoffe ist die, zu färben, d. h. unter geeigneten Umständen von tierischer oder pflanzlicher Faser fixiert zu werden. Die Umstände, unter denen die Färbung erfolgt, sind verschieden und gehen aus nachstehender, von Nietzki[2]) herrührender Einteilung der Farbstoffe hervor.

I. Basische Farbstoffe (auf tierische Faser, sowie auf Tanninbeize in neutralem Bade färbend).

II. Saure Farbstoffe (auf tierische Faser im sauren Bade färbend).

III. Beizenfarbstoffe (nur auf gewisse Metalloxyde wie Eisen, Chrom usw. färbend).

IV. Neutrale oder Salzfarbstoffe (Säuren, welche in Form ihrer Alkalisalze auf Pflanzen- sowie auf tierische Faser färben).

V. Küpen- oder Entwicklungsfarben, die auf der Faser erzeugt werden.

Aus dieser Uebersicht geht schon hervor, daß es nicht möglich ist, alle Farbstoffe nach einem Verfahren, etwa aus saurem Bade, aufzufärben, sondern daß je nach der Natur des Farbstoffs verschieden verfahren werden muß. Vgl. dazu auch S. 863.

Außer der chemischen Untersuchungsweise kommt für die Farbstoffe auch die spektroskopische in Betracht. Vgl. hierzu: J. Formánek und E. Grandmougin, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, 2. Aufl. 1908—1913.

---

[1]) Von der riesigen Menge der vorhandenen Farbstoffe konnte hier nur ein kleiner Teil behandelt werden. Nur die bekanntesten und besonders die nahrungsmittelchemisch wichtigen Farbstoffe konnten einzeln besprochen werden. Im übrigen sei auf die Tabellen (siehe S. 853 ff.) verwiesen, ferner auf die Tabellen von R. Gnehm in Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden Bd. IV (Berlin, Jul. Springer) und besonders auf die „Farbstofftabellen“ von G. Schulz (Berlin 1914, Weidmannsche Buchhandlung).

Nachweis von auf Fasern fixierten Farbstoffen siehe die Tabellen von A. G. Green in „Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe“ der Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. (3. Aufl. 1908) S. 313 und Journ. of the soc. of dyers 1905 S. 236.

[2]) Nietzki, Chemie d. organischen Farbstoffe (Berlin 1906 bei Jul. Springer).

Untersuchung von Farbstoffmischungen (M. Frenkel)[1].

Ein ca. 5 qcm großes Filtrierpapier bestäube man mit sehr wenig Farbstoff, und lasse auf das horizontal gelegene Papier ein Tröpfchen destilliertes Wasser und daneben ein Tröpfchen Weingeist fallen. In den entstehenden Flecken kann man die verschiedenen Farbstoffe unterscheiden. Auf der Rückseite erkennt man nach dem Trocknen des Papiers die Farbe der löslichen Bestandteile, auf der Vorderseite die unlöslichen Körnchen.

Zum Nachweis mehrerer Farbstoffe nebeneinander kann auch die Goppelsrödersche Kapillaranalyse (siehe S. 3) herangezogen werden.

Nachweis von Farbstoffen neben anderen Substanzen.

1. In Fleisch und Wurst.

1. Amtliches Verfahren[2]: 50 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in einem Becherglase mit einer Lösung von 5 g Natriumsalicylat in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Wasser und Glyzerin gut durchmischt und $^1/_2$ Stunde lang unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgepreßt und filtriert, bis sie klar abläuft. Ist das Filtrat nur gelblich und nicht rötlich gefärbt, so bedarf es einer weiteren Prüfung nicht. Im anderen Fall erhitzt man einen Teil des Filtrats mit einem Faden ungebeizter entfetteter Wolle unter Zusatz von 10 ccm einer 10 %igen Kaliumbisulfatlösung und einigen Tropfen Essigsäure längere Zeit im kochenden Wasserbad. Bei Gegenwart von Teerfarbstoffen wird der Faden rot gefärbt und behält die Färbung auch nach dem Auswaschen mit Wasser.

2. Verfahren von Kickton und W. König[3]: 20—50 g Wurstmasse oder 5—10 g der möglichst von Fett und Fleisch befreiten Wursthüllen werden in einem Becherglas mit so viel 96 %igem Weingeist gemischt, daß dieser noch 1 cm hoch über der Substanz steht, und nach Bedeckung des Becherglases mit einem Uhrglase auf dem kochenden Wasserbade $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde erhitzt. Die durch Einstellen in Eiswasser abgekühlte Lösung filtriert man ab, gibt zum klaren Filtrat 5—10 ccm einer 5 %igen Weinsäurelösung oder einer 10 %igen

---

[1] M. Frenkel, Ann. Chim. anal. appl. **18** (1913) 58; nach Chem. Zentralbl. **1913** I, 1236.

[2] Anweisung zum Fleischbeschaugesetz; Zentralbl. f. d. Deutsche Reich **36** (1908) Nr. 10 S. 92.

[3] Kickton u. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **17** (1909) 434.

Kaliumbisulfatlösung und erhitzt nach Einlegen eines entfetteten Wollfadens auf dem kochenden Wasserbade, bis der Weingeist verjagt ist; das verdampfende Wasser wird ersetzt. Nach etwa ½—1 Stunde nimmt man die Wolle heraus und wäscht mit Wasser, Weingeist und Aether.

Nach E. Späth[1]) führen die beiden vorher beschriebenen Verfahren nicht immer zum Ziel.

3. Verfahren von E. Späth[2]): Die vom Wasser durch Trocknen befreite Wurstmasse wird mit Aether entfettet und dann in einem Becherglas mit 5%iger wäßriger Natriumsalicylatlösung ungefähr eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit gießt man die beim Vorhandensein auch nur der geringsten Menge künstlicher Farbstoffe gefärbte Lösung noch heiß durch einen mit durchlöchertem Platinkonus versehenen Trichter oder durch ein Filter, zieht den Rückstand nochmals mit etwas Natriumsalicylatlösung im heißen Wasserbad aus und erhitzt die Lösung in einem Becherglas nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und nach Zugabe einiger Fäden vollkommen fettfreier Wolle wieder ½—1 Stunde im gleichen Wasserbade. Die gefärbte Wolle wäscht man erst unter der Wasserleitung, dann mit Weingeist und zuletzt mit Aether.

Wursthüllen behandelt man nach dem Zerschneiden in einem Reagenzglas einigemal mit warmem Aether, verjagt diesen und erhitzt sie im gleichen Glas mit Wasser, dem einige Messerspitzen Natriumsalicylat zugesetzt sind, und weiter wie oben.

II. In Fetten.

1. Amtliches Verfahren[3]): Man löst 50 g Fett in der Wärme in 75 ccm absolutem Alkohol. Man kühlt unter Umschütteln in Eis ab und filtriert. Die in einem Probierrohr von 18—20 mm Weite im durchfallenden Licht beobachtete Lösung ist bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe deutlich gelb oder rötlichgelb.

Eine Gelbfärbung der Lösung kann nach Olig und Tillmans[4]) sowie Fendler auch bei ungefärbtem Fett eintreten.

2. Verfahren von Fendler[5]): Eine Lösung von 5 ccm Fett in 10 ccm Toluol schüttelt man im Reagenzglas eine Minute kräftig mit

[1]) E. Späth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **18** (1909) 587.

[2]) E. Späth, ebenda **4** (1901) 1020; **18** (1909) 588.

[3]) Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel. Herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt Berlin 1912 Heft 2 S. 50.

[4]) Olig u. Tillmans, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **11** (1906) 94.

[5]) Fendler, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **11** (1906) 624.

5 ccm neutraler oder alkalischer Natriumsalicylatlösung und bringt dann in ein siedendes Wasserbad. Die so rasch abgesetzte wäßrige Flüssigkeit nimmt den Farbstoff auf.

3. Verfahren von Sprinkmeyer und Wagner[1]): 10 ccm geschmolzenes Fett werden in einem kleinen Schütteltrichter in 10 ccm Petroläther gelöst und die Lösung nach Zusatz von 15 ccm konzentrierter Essigsäure (spez. Gew. 1,016 Fendler) kräftig durchgeschüttelt. Bei Farbstoffzusatz ist die Essigsäureschicht gelb oder rosa gefärbt.

Alle Farbstoffe können nach Fendler mit keiner dieser Methoden nachgewiesen werden.

III. In Eierkonserven und Eierteigwaren.

1. Verfahren von E. Späth[2]): Die Eierkonserven werden vorsichtig, am besten im Vakuum, getrocknet, dann mit Aether entfettet und schließlich mit verdünntem (70—50 %igem) Weingeist ausgezogen. Die Lösung wird nach Zusatz von Weinsäure mit Wolle im Wasserbad erhitzt, bis der Weingeist und ein Teil des Wassers entfernt sind.

2. Verfahren von F. Fresenius[3]): a) Vorprobe auf die Stärke der Färbung: 10 g der gepulverten Teigware werden mit Aether im Reagenzglas geschüttelt; nach dem Absetzen der Teigware wird der Aether abgegossen. Das Ausziehen mit Aether wird mindestens 3—4mal, jedenfalls aber so oft wiederholt, bis der Aether farblos bleibt. Das Teigwarenpulver wird auf Filtrierpapier getrocknet, in das Reagenzglas zurückgegeben und mit 15 ccm 60 %igem Aceton oder 70 %igem Weingeist kräftig geschüttelt. Nachdem sich die Teigware abgesetzt hat, können aus der Färbung des Acetons annähernde Schlüsse auf die Stärke und Art der Teigwarenfärbung gezogen werden.

b) Vorprobe auf Azo- und ähnliche Farbstoffe: Geringe Mengen zerbröckelter Teigware werden in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet. Azo- und ähnliche Farbstoffe werden nach längstens 5 Minuten an einem deutlichen Farbenwechsel erkannt.

c) Hauptprobe: Je nach der Stärke der Färbung werden 20—40 g möglichst fein gepulverte Teigware mit Aether so lange ausgezogen, bis der Aether farblos bleibt. Hierdurch werden die Fettmasse, der ätherlösliche Teil der Grießfarbstoffe und etwa vor-

---

[1]) Sprinkmeyer u. Wagner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **9** (1905) 598.

[2]) E. Späth, Pharm. Zentralh. **53** (1912) 655.

[3]) Fresenius, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **13** (1907) 132.

handener Eigelbfarbstoff entfernt. Die so behandelte Teigware wird auf Filtrierpapier getrocknet und danach in einem Erlenmeyer-Kolben mit 120 ccm 60%igem Aceton ungefähr 1/4 Stunde lang kräftig geschüttelt. Nach 12—24 Stunden kann die Flüssigkeit filtriert werden. Man teilt sie in einen größeren und einen kleineren Teil (10—15 ccm) und erhitzt beide auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Acetons.

Die größere Menge wird mit verdünnter Essigsäure, eventuell noch mit einigen Tropfen Eisessig versetzt, bis Lösung eintritt und dann in einem Kölbchen mit einem kleinen entfetteten Wollfaden im kochenden Wasserbad erhitzt. Den etwa gefärbten Wollfaden kann man noch mit einer verdünnten Essigsäure erhitzen, um sich von der Echtheit der Färbung zu überzeugen. Zu dem Verdampfungsrest der kleineren Menge wird eine etwa gleiche Menge 95%iger Weingeist gegeben. Die durch Umrühren und schwaches Erwärmen erhaltene Flüssigkeit wird in vier Reagenzgläser verteilt. Ein Teil dient als Vergleichsprobe, die anderen drei Teile werden der Reihe nach mit 2—4 Tropfen verdünnter Salzsäure, Ammoniak und Zinnchlorürlösung versetzt; die letzte Probe wird erhitzt. Bei Anwesenheit der natürlichen Farbstoffe des Grießes tritt durch die Salzsäure Entfärbung, durch Ammoniak Verstärkung und durch Zinnchlorür keine Veränderung der Farbe ein.

Da einzelne Farbstoffe auch hierdurch nicht entdeckt werden, so empfehlen A. Heiduschka und H. Murschhauser [1]) noch folgendes: Fallen Vor- und Hauptprobe negativ aus, so sind sie unter Zusatz von je 5 Tropfen Natronlauge zu den Extraktionsmitteln zu wiederholen. Weitere Behandlung entweder wie oben, nur daß man einen mit essigsaurer Tonerde gebeizten Wollfaden verwendet, oder man bringt den vom Aceton befreiten Rückstand mit möglichst wenig Natronlauge zur Lösung und erhitzt die Lösung mit reiner Baumwolle etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad.

Da Safranfarbstoff ebenfalls Wolle färbt, so prüfe man die gefärbte Wolle noch weiter, z. B. ob Rotfärbung mit Salzsäure eintritt (Späth).

IV. In Fruchtsäften.

1. Verfahren von E. Späth [2]): Man nimmt die Ausfärbung mit Wolle sowohl aus saurer (verdünnte Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat) als aus neutraler oder schwach sodaalkalischer Flüssigkeit vor. Die mit Ammoniak oder eventuell Weinsäure und dann mit

---

[1]) Heiduscha u. Murschhauser, Pharm. Zentralh. 49 (1908) 177.

[2]) E. Späth, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2 (1899) 633; Pharm. Zentralh. 51 (1910) 961.

Wasser ausgewaschenen Wollfäden erhitzt man mit 10%iger Quecksilberchloridlösung und bringt nach dem Auswaschen die Wolle in verdünnte Essigsäure; eine bleibende Färbung zeigt Teerfarbstoffe an.

2. Ausschütteln mit Amylalkohol (eventuell nach Ansäuern oder Alkalischmachen), der Farbstoffe aufnimmt. Da Himbeersaft natürlichen Farbstoff an Amylalkohol abgibt, wenn die Gärung auf den Früchten erfolgt ist, so ist das Eintreten einer Rotfärbung allein nicht für künstliche Farbstoffe beweisend; es ist das Ausfärbeverfahren noch heranzuziehen.

3. Verfahren von Cazeneuve siehe unten.

V. In Rotwein.

1. Verfahren von Arata[1]): 50—100 ccm Wein kocht man 10 Minuten lang mit 5—10 ccm 10%iger Kaliumbisulfatlösung und einigen Wollfäden, die man am besten vorher mit essigsaurer Tonerde imprägniert hat. Die Wolle wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet wird sie tief indigblau durch Bordeaux R, Bordeaux S und Crocein-Scharlach, feurigrot mit Ponceau R und Ponceau RR, dunkelgrün mit Biebricher Scharlach.

2. Man schüttelt den eventuell eingedampften Wein mit Aether aus und ebenso, nachdem man ammoniakalisch gemacht hat. Die Aetherauszüge verdunstet man getrennt ab und macht mit den Rückständen die Wollprobe. Die Wolle wird durch den Rotweinfarbstoff manchmal schmutzigbraunrot, mit Ammoniak dann grünlich.

3. Verfahren von P. Cazeneuve[2]): 10 ccm Wein schüttelt man mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd 1 Minute lang kräftig durch und filtriert nach dem Absetzen des Quecksilberoxyds klar durch ein 3—4faches angefeuchtetes Filter.

a) Nicht künstlich gefärbte Weine liefern meist nur ein gelbes Filtrat; wird dieses durch Essigsäure rosa, so war Säurefuchsin zugegen.

b) Ist das Filtrat gelbrot bis rosa bis rotviolett und bleibt so bei Zusatz von Salzsäure oder wird nur rosa, so handelt es sich um Oxyazofarben, wird es von Gelbrot blaurot bis blauviolett, um Aminoazofarben.

VI. In Mehl.

Verfahren von E. Späth[3]): Petri-Glasschalen werden innen an der unteren Seite mit einem dünnen Filtrierpapier belegt. Darauf wird eine Schicht des zu prüfenden Mehles gebracht und dieses mit

---

[1]) Arata, Zeitschr. f. anal. Chem. **28** (1889) 639.

[2]) Cazeneuve, Compt. rend. **102** (1886) 52.

[3]) E. Späth, Pharm. Zentralh. **54** (1913) 240.

Hilfe einer zweiten Glasschale so angedrückt, daß die Oberfläche vollkommen gleich und eben ist. Auf die Oberfläche legt man wieder eine Scheibe Filtrierpapier von gleicher Größe wie die Schale und gießt 20—30%igen Weingeist (eventuell verdünnteren Weingeist oder Wasser) darauf. Oben und unten in der Glasschale bemerkt man dann die sich ausbreitenden gefärbten Partien.

VII. Nachweis von Farbstoffen in Senf siehe Th. Merl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **15** (1908) 520; ferner Pharm. Zentralh. **54** (1913) 854.

Unterscheidung von Farbstoffen nach A. G. Rota[1]).

Die wäßrige oder wäßrig-weingeistige Lösung wird auf etwa 1 : 10000 verdünnt; 5 ccm der Lösung versetzt man mit 4—5 Tropfen konzentrierter Salzsäure und hierauf mit ebensoviel Zinnchlorür (10%ige Lösung durch Auflösen von Zinn in Salzsäure erhalten). Man schüttelt und erwärmt nötigenfalls zum Sieden. Tritt nicht gänzliche Entfärbung ein, so kann man die Farbstofflösung weiter verdünnen oder eine weitere Menge Zinnchlorür zusetzen.

<table>
<tr>
<td colspan="2">Es tritt eine gänzliche Entfärbung ein.
Reduzierbare Farbstoffe[2]).
Die durch Zinnchlorür und Salzsäure entfärbte Lösung wird mit Eisenchlorid oder atmosphärischem Sauerstoff nach Neutralisation mit Kalilauge (oder Natriumacetat) wieder oxydiert.</td>
<td colspan="2">Die Farbe ändert sich nicht weiter als mit Salzsäure allein.
Nicht reduzierbare Farbstoffe.
Ein Teil der ursprünglichen Lösung wird mit 20% KOH behandelt und eventuell erwärmt.</td>
</tr>
<tr>
<td>Die Entfärbung verbleibt.</td>
<td>Die ursprüngliche Färbung wird wieder hergestellt.</td>
<td>Es tritt Entfärbung ein oder es bildet sich ein Niederschlag.</td>
<td>Es tritt keine Fällung ein, die Flüssigkeit färbt sich lebhafter.</td>
</tr>
<tr>
<td>Nicht wieder oxydierbare Farbstoffe.</td>
<td>Wieder oxydierbare Farbstoffe.</td>
<td>Imidocarbochinonfarbstoffe.</td>
<td>Oxycarbochinonfarbstoffe.</td>
</tr>
<tr>
<td>I. Klasse.</td>
<td>II. Klasse.</td>
<td>III. Klasse.</td>
<td>IV. Klasse.</td>
</tr>
<tr>
<td>Nitroso-, Nitro- und Azofarbstoffe mit Einbegriff der Azoxy- und Hydrazofarben.</td>
<td>Indogenide und Chinonimidofarbstoffe.</td>
<td>Amidoderivate des Di- und Triphenylmethans, Auramine, Acridine, Chinoline und Farbstoffe des Thiobenzenils.</td>
<td>Nicht amidierte Diphenylmethanfarbstoffe, Oxyketonfarbstoffe (die natürlichen organischen Farbstoffe zum größten Teil inbegriffen).</td>
</tr>
</table>

[1]) Rota, Chem.-Ztg. **22** (1898) 437.

[2]) Einige Induline werden nur sehr schwer entfärbt und geben eine nicht gänzlich farblose Lösung.

I. Klasse. Mit Zinnchlorür-Salzsäure reduzierbare und nicht wieder oxydierbare Farbstoffe.

					Beispiele
Nitrofarbstoffe $R-NO_2$. Gelbe oder orange Farbstoffe, in Wasser löslich, auf Seide und Wolle direkt färbend, nicht auf Baumwolle. Die wäßrige Lösung neigt mit HCl zur Entfärbung. Mit $HCl + SnCl_2$ teilweise reduziert, geben sie rote Nitroamidoderivate (Nitramine) oder in KOH sich rot färbende Nitrophenole	Nitramine. In Gegenwart von KOH in Aether löslich			$-N=R=N\langle^{O}_{OH}$	Aurantia
	Nitrophenole. In Gegenwart von KOH ätherunlöslich	Nicht sulfoniert, in Gegenwart von Essigsäure ätherlöslich.		$O=R=N\langle^{O}_{H}$	Viktoriagelb
		Sulfoniert, in jedem Fall ätherunlöslich			Naphtholgelb S
Nitrosofarbstoffe $O=R=N-OH$. Braune oder grüne, in Wasser meist unlösliche Farbstoffe. Für die Fasern indirekt. Alle geben mit $H_2SO_4 + C_6H_5OH$ blaue Färbung (Liebermanns Reaktion)	Nicht sulfoniert, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, ätherlöslich in Gegenwart von Essigsäure				Dioxin (L)
	Sulfoniert, löslich in Wasser, nicht in Aether				Naphtholgrün B
Azofarbstoffe $R-N=N-R$. Sie sind als zu den zwei vorigen Familien nicht gehörig erkennbar. Ihre wäßrige Lösung, mit KOH versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und mit Wasser ausgewaschen, gibt eine ätherische Lösung, die sich folgendermaßen verhält	Gefärbt; mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt überläßt derselben die ursprüngliche Farbe: Basische Farbstoffe		Nicht sulfonierte Amidoazofarbstoffe	$-N=R=N-NHR_1$	Bismarckbraun
	Gefärbte Lösung, welche nicht in verdünnte Essigsäure übergeht: Neutrale Farbstoffe[1]		Oxyazofarbstoffe ohne Carboxyl	$O=R=N-HR_1$	Sudan I (A)
	Ungefärbte Lösung, gibt nichts an Essigsäure ab: Saure Farbstoffe	Nicht sulfoniert, aus verdünnter Essigsäurelösung ätherlöslich	Oxyazofarbstoffe mit Carboxylgruppe	Für Baumwolle indirekt	Diamantgelb (By)
				Für Baumwolle direkt	Chrysamin
		Sulfoniert, aus verdünnter Essigsäurelösung ätherunlöslich	Nicht amidiert, durch HNO_2 nicht veränderlich[2])	Für Baumwolle indirekt	Bordeaux B (A)
				Für Baumwolle direkt	Azoblau (A)
			Amidiert, verändert durch HNO_2	Für Baumwolle indirekt	Solidgelb N (P)
				Für Baumwolle direkt	Kongorot (A)

[1]) Einige Amidoazofarbstoffe (Anilingelb) verhalten sich wie neutrale Farbstoffe, unterscheiden sich jedoch durch ihre Entfärbung mit HNO_2.

[2]) ... die Farbstoffe amidiert sind oder nicht, durch Behandeln mit 5 ccm der Lösung mit 2—3 Tropfen 1%iger verdünnter Essig- ... Behandlung mit Essigsäure allein.

II. Klasse. Mit Zinnchlorür-Salzsäure reduzierbare und wieder oxydierbare Farbstoffe.

5 ccm wäßriger oder weingeistiger auf 1 : 10 000 verdünnter Lösung werden mit 4—5 Tropfen 20%iger Kalilauge versetzt und mit 10—15 ccm Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird, wenn die ursprüngliche Lösung wäßrig war, einmal mit dem gleichen Volum Wasser ausgewaschen, wenn weingeistig 2—3mal. Die ätherische Lösung verhält sich dann wie folgt:

				Beispiele
Die ätherische Lösung ist gefärbt oder farblos, gibt jedoch die ursprüngliche Farbe an 5%ige Essigsäure ab:	Die Lösung wird durch HCl + $SnCl_2$ in der Kälte leicht reduziert	Oxyazine (schwefelfrei)	N<(R'>O)(R=N≡)	Nilblau A (B)
		Thiazine (schwefelhaltig)	N<(R'>S)(R=N≡)	Methylenblau
Basische Farbstoffe. Fixieren sich in alkalischem Bade auf Wolle	Die gefärbte Lösung reduziert sich schwer und manchmal unvollständig und nur in der Wärme unter Zusatz von viel $SnCl_2$ + HCl	Induline. Mit konzentrierter H_2SO_4 Blaufärbung, mit Wasser verdünnt blaue Lösung [1])	N<(R'>N—)(R=N≡)	Spritlösliches Indulin
		Safranine. Mit H_2SO_4 Grünfärbung, verdünnt blau, dann violett [1])	N<(R)(R)>N=	Safranin T extra (A)
Gefärbt, gibt die Farbe an Essigsäure nicht ab:	Blaue, durch HCl in der Wärme veränderliche Farbstoffe	Indophenole	N<(R)(R=O)	Indophenol
Neutrale Farbstoffe. In Wasser unlöslich, löslich in Weingeist; fixieren sich auf der Faser in der Küpe	Rote oder blaue Farbstoffe, mit HCl unveränderlich; geben mit HNO_3 Isatin	Indogenide	NH<(R)(C)>CO	Indigotin
Ungefärbt, gibt an Essigsäure nichts ab:	Nicht sulfoniert. In Gegenwart von Essigsäure ätherlöslich	Oxazone	N<(R>O)(R=O)	Fluoreszier. Blau, Orcein
Saure Farbstoffe. In Wasser löslich und auf Wolle aus saurem Bade fixierbar	Sulfoniert. In keinem Falle ätherlöslich	Durch $SnCl_2$ + HCl leicht reduzierbar: Sulfonierte Indogenide	—	Indigocarmin
		Durch $SnCl_2$ + HCl leicht reduzierbar: Sulfonierte Thiazine	—	Thiocarmin R (C)
		Durch $SnCl_2$ + HCl schwer reduzierbar: Sulfonierte Induline	—	Wasserlösliches Nigrosin

[1]) Aus der wäßrigen Lösung der Induline geht die Farbbase in Gegenwart von verdünntem NH_3 in Aether über, während KOH nötig ist, um die Safraninbase in Freiheit zu setzen.

III. Klasse. Farbstoffe, welche durch Zinnchlorür-Salzsäure nicht reduziert werden mit Imidochinoncarbonchromophor —N=R=C=.

Die wäßrige oder weingeistige Lösung des Farbstoffs wird mit KOH versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt.

Verhalten	Ätherische Lösung	Gruppe	Chromophor	Beispiel
Die ätherische Lösung ist farblos oder gefärbt; die Farbe geht in 5%ige Essigsäure über: Basische Farbstoffe. Fixieren sich in alkalischem Bade (NH_3) auf Wolle	Farblose, nicht fluoreszierende ätherische Lösung; die gelbe Farbe geht nicht fluoreszierend in Essigsäure über. Die wäßrige Lösung wird durch KOH entfärbt und durch HCl zersetzt	Auramine	C≡N—(R)(R)	Auramin O (B)
	Farblose, grünlich fluoreszierende ätherische Lösung. Die wäßrige Lösung wird durch KOH gefällt und durch HCl wenig verändert. HNO_3 färbt rot	Acridine	C(—R—)(—R—)N	Phosphin
	Ungefärbte oder gefärbte, nicht fluoreszierende ätherische Lösung. Die Farbe geht in Essigsäure über, rotviolett, blau und grün ohne Fluoreszenz. Die wäßrige Lösung wird meist durch KOH in der Wärme entfärbt und durch HCl (mit Ausnahme der phenylierten Fuchsine) gelb gefärbt	Fuchsine (nicht sulfoniert)	C(—R)(—R)(=R—N)	Fuchsin
	Die ätherische Lösung ist ungefärbt und fluoresziert nicht. Essigsäure löst rosa und fluoreszierend. Die wäßrige Lösung entfärbt sich mit KOH	Pyronine (werden durch HCl gelb gefärbt, für Baumwolle direkt)	C(—R)(=R=N—)>O	Pyronin G
		Rhodamine (nicht sulfoniert, mit HCl unverändert)		Rhodamin S (By)

Gruppe	Prüfung		Verhalten	Klasse	Chromophor	Beispiel
Die gefärbte ätherische Lösung gibt an Essigsäure die Farbe nicht ab: **Neutrale Farbstoffe.** Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist			Die ätherische Lösung ist gelb und fluoresziert nicht. Die weingeistige Lösung ist gelb, nicht fluoreszierend und wird von wäßrigen Säuren und Alkalien nicht verändert	Chinophthalone[1] (nicht sulfoniert)	$-C\langle{}^{R}_{R=N\equiv}$	Chinolingelb (A) spritlöslich
Die ätherische Lösung ist farblos und gibt an Essigsäure nichts ab: **Saure Farbstoffe.** Sämtlich wasserlöslich und fixieren sich auf Wolle in saurem Bade (HCl)	Die wäßrige Farbstofflösung mit entfetteter Baumwolle zum Sieden erhitzt	Fixiert sich nicht auf Baumwolle	Gelbe Farbstoffe, in Wasser ohne Fluoreszenz; unverändert durch wäßrige Säuren und Alkalien	Sulfonierte Chinophthalone		Chinolingelb (A) wasserlöslich
			Wasserlösliche Farbstoffe, rotviolett, blau oder grün, werden meist durch KOH entfärbt, wenig durch HCl verändert	Sulfonierte Fuchsine		Fuchsin S (B)
			Rote oder violette Farbstoffe, in Wasser mit Fluoreszenz löslich. Werden durch HCl gefällt; durch KOH gänzlich oder fast unveränderlich	Sulfonierte Rhodamine		Violamin R (M)
		Fixiert sich	Braungelbe oder orange Farbstoffe, wäßrige Lösung $\pm$ fluoreszierend. Fixieren sich direkt auf Seide, Wolle und Baumwolle	Thiazole[2]	$-C=N$ / $\mid\ \mid$ / $S-R$	Primulin (B)

[1]) Die Chinolinfarbstoffe, z. B. Berberin und Flavanilin, besitzen keinen genau bestimmten Chromophor und stehen zwischen Auraminen und Acridinen.

[2]) Die Thiazolfarbstoffe sind meist sulfoniert, mit Ausnahme des Thioflavins T (C), welches, obschon in Aether unlöslich, durch Wolle aus alkalischem Bade fixiert wird.

IV. Klasse. Durch Zinnchlorür-Salzsäure nicht reduzierbare Farbstoffe mit Oxychinoncarbonchromophor O=R=C.

Die weingeistige Lösung des Farbstoffs wird mit wenigen Tropfen einer verdünnten (1 : 1000) Lösung von $FeCl_3$ behandelt.

							Beispiele
Bleibt unverändert: Nicht amidierte Triphenylmethanfarbstoffe, meist löslich in Wasser und direkt für Wolle	Der Farbstoff wird in siedendem Wasser gelöst oder suspendiert			Wird von Wolle nicht direkt fixiert. Meist in Wasser unlöslich; löslich in Weingeist ohne Fluoreszenz	Aurine	C—R′, —R′, R=O	Aurin
				Fixieren sich direkt auf Wolle. Meist in Wasser und Weingeist löslich. Farbstoffe mit Fluoreszenz	Phthaleine	C—R′>O, —R′, R=O	Eosin
Wird grün oder olivengrün gefärbt: Oxyketonfarbstoffe, meist unlöslich in Wasser und indirekt für die Fasern	Der ursprüngliche Farbstoff wird mit schwach alkalischem Wasser (KOH 1%) behandelt	Löst sich mit gelber oder rotgelber Farbe: Monoketone	Die alkalische Lösung mit überschüssiger HCl behandelt	Neigt, besonders in der Wärme, zur Entfärbung (unter) Zersetzung)	Benzophenone	CO<R, R	Alizaringelb A (B)
				Färbt sich ohne Zersetzung intensiv gelb	Flavone	CO—R>O, C=C, | |	Quercetin
		Löst sich mit roter, rotvioletter, violettblauer oder grüner Farbe: Diketone (Chinone)	Die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert	Fällt die freie Farbsäure. Meist in Aether löslich und indirekt für die Faser	Anthrachinone (nicht sulfoniert)	$CO<^{R}_{R'}>CO$	Alizarin
				Die Farbsäure bleibt in Lösung, löst sich in Aether nicht, fixiert sich direkt auf Wolle	Anthrachinone (sulfoniert)	—	Sulfon-Alizarin (Alizarinrot)

Eigenschaften der 21 in Frankreich zur Färbung von Nahrungsmitteln gesetzlich zugelassenen Farbstoffe nach F. Muttelet [1]).

	Name des Farbstoffes	Farbe der Lösung in				Verhalten der wäßrigen Lösung auf Zusatz von		Färbung von Seide und Wolle	Besondere Bemerkungen
		Wasser	Weingeist	Schwefelsäure konzentriert	Schwefelsäure verdünnt	Salzsäure	Natronlauge		
Rosa	Eosin	Blaurot mit grünbrauner Fluoreszenz	Rot mit gelbgrüner Fluoreszenz	Goldgelb	Oranger Niederschlag	Oranger Niederschlag	Dunkelgelb	Direkt oder sauer: rotgelb	In verdünnter Lösung starke braungrüne Fluoreszenz
Rosa	Erythrosin	Kirschrot	Rotblau	Gelbbraun	Rotoranger Niederschlag	Rotoranger Niederschlag	—	Direkt oder sauer: rotblau	Mit konz. Schwefelsäure in der Hitze: Joddämpfe
Rosa	Bengalrosa	Blaurot	Rotblau	Desgl.	Roter Niederschlag	Roter Niederschlag	Dunkelrot	Desgl.	Desgl.
Rot	Bordeaux B	Fuchsinrot	Wenig löslich	Blau	Brauner Niederschlag	—	Braunrot	Sauer: bordeauxrot	
Rot	Kristallponceau	Scharlachrot	Wenig löslich	Violettblau	Kristallinischer roter Niederschlag	—	Desgl.	Sauer: rot	
Rot	Bordeaux S	Fuchsinrot	Sehr wenig löslich	Desgl.	Bordeauxrot	—	Intensiv rot	Sauer: rotbraun	Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert
Rot	Neu-Coccin	Scharlachrot	Desgl.	Fuchsinrot	Ponceaurot	—	Braunrot	Sauer: scharlachrot	
Rot	Solidrot	Bordeaurot	Wenig löslich	Violettrot	Braunrot	—	Braun	Sauer: rot	
Rot	Ponceau RR	Rotorange	Sehr wenig löslich	Ponceaurot	Rotorange	—	Dunkelbraun	Sauer: ponceaurot	
Rot	Scharlach R	Orange	Wenig löslich	Desgl.	Braunroter Niederschlag	Braunroter Niederschlag	—	Sauer: rotgelb	
Rot	Säurefuchsin	Fuchsinrot	Fuchsinrot	Gelbbraun	Rotbraun	—	Entfärbt sich	Direkt oder sauer: rotviolett	Wird durch Zinnchlorür nicht reduziert

[1]) Muttelet, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1913) 189.

	Name des Farbstoffes	Farbe der Lösung in				Verhalten der wäßrigen Lösung auf Zusatz von		Färbung von Seide und Wolle	Besondere Bemerkungen
		Wasser	Weingeist	Schwefelsäure konzentriert	Schwefelsäure verdünnt	Salzsäure	Natronlauge		
Gelb	Orange I	Rotorange	Gelborange	Violettrot	Brauner Niederschlag	Braunblauer Niederschlag	Kirschrot	Sauer: orange	Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert
Gelb	Naphtholgelb	Gelb	Wenig löslich	Gelb	Hellgelb	Hellgelb	—	Sauer: gelb	Wäßrige Lösung fällt auf Zusatz von Alkali flockig gelb
Gelb	Chrysoin	Gelborange	Desgl.	Goldgelb	Gelborange	—	Orangerot	Sauer: gelborange	Durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung reduziert
Gelb	Auramin O	Dunkelgelb	Goldgelb	Farblos	Goldgelb	Hellgelb	Weißer Niederschlag	Direkt: gelb	Wäßrige Lösung mit Zink und Ammoniak und Essigsäure blau
Grün	Malachitgrün	Grünblau	Grünblau	Gelb	Orange, oliv, grün, grünblau	Grün, oliv, braun, rotbraun	Desgl.	Direkt: grünblau	Amylalkohollösung: grünblau; durch Zinnchlorür reduziert
Grün	Säuregrün	Grün	Grün	Gelbbraun	Orange, oliv, grün	Desgl.	Entfärbt sich	Direkt oder sauer: grün	Durch Zinnchlorür nicht reduziert
Blau	Wasserblau 6 B	Blau	Blau	Rotbraun	violettblau, dann Niederschlag	—	Rotbraun, dann Entfärbung	Direkt oder sauer: blau	Desgl.
Blau	Patentblau	Blaugrünlich	Blaugrün	Gelblich	Gelb, dann grün	Grün, oliv, braun	Kalt: grünblau Heiß: violett	Direkt oder sauer: blaugrün	Desgl.
Violett	Pariser Violett	Violett	Violett	Gelbbraun	Orange, oliv, grün, blau, violett	Blau, grün, oliv, braun	Rotbrauner Niederschlag	Direkt: violett	Desgl. Löslich in Amylalkohol
Violett	Säureviolett 6 B	Violettblau	Desgl.	Desgl.	Orange, oliv, grün, blau	Desgl.	Kalt: blau Heiß: Entfärbung	Direkt oder sauer: violettblau	Durch Zinnchlorür nicht reduziert

Spektroskopischer Nachweis einfacher Lackfarbstoffe auf der Faser (E. Grandmougin)[1].

Man behandelt die Faser mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Xylol, konzentrierte Schwefelsäure und beachtet die Farben der Lösung und besonders deren Spektrum. In der nachfolgenden Tabelle ist die Lage der Absorptionsstreifen in Wellenlängen ausgedrückt. Die fettgedruckte Zahl bezeichnet jedesmal den Hauptstreifen oder die besonders sichtbaren Streifen.

I. Naphtholazofarben.

Lack	Lösung in Eisessig	Lösung in Xylol	Lösung in konz. H_2SO_4	Spektrum in konz. H_2SO_4 λ	
p-Nitranilin-β-Naphthol	Gelborange	Orange	Fuchsinrot	**578,25**	541,25
m-Nitranilin-β-Naphthol	Gelb	Gelb	Fuchsinrot	557,6	524,1
Nitrotoluidin-β-Naphthol	Gelborange	Gelborange	Fuchsinrot	569,35	533,2
Aminoazobenzol-β-Naphthol	Rot	Gelbrot	Grün	**640,9**	589,75
Aminoazotoluol-β-Naphthol	Rot	Gelbrot	Grün	**657,4**	605,5
α-Naphthylamin-β-Naphthol	Rot	Gelbrot	Trüb rotviolett	627,95	585,75
Benzidin-β-Naphthol	Rot	—	Blau	640,55	595,10
Tolidin-β-Naphthol	Rot	—	Grün	654,15	606,1
Disanisidin-β-Naphthol	Violett	—	Grün	**663,2**	614,2

II. Indigoide Küpenfarbstoffe.

Lack	Lösung in konz. H_2SO_4	Lösung in Xylol	Spektrum in Xylol λ	
Thioindigorot B (K.) Küpenrot B (B.)	Grün	Rot mit gelber Fluoreszenz	**544,0**	502,0
Helindonrot B (M.) Thioindigorot BG (K.)	Grün	Rot mit gelber Fluoreszenz	**547,25**	504,0
Ciba-Bordeaux B (J.)	Grün	Blaurot mit schwach gelber Fluoreszenz	**555,5**	513,8
Helindonrot 3B (M.) Thioindigorot 3B (K.)	Dunkelgrün	Rot mit schwach gelb. Fluoreszenz	**562,0**	520,7
Ciba-Heliotrop B (J.)	Schwärzlichgrün	Fuchsinrot	579,5	537,0
Ciba-Violett 3B (J.)	Blaugrün	Rotviolett	**587,5**	545,5
Thioindigoscharlach 2G (K.) Ciba-Scharlach G (J.)	Grün	Gelbrot	518,0	474,0[2]
Ciba-Blau 2B (J.) Indigo MLB/4B (M.) Brillantindigo 4B (B.) Bromindigo FB (By.)	Grünblau	Blau	613,2	
Alizarinindigo (By.)	Olivgrün	Blau	**653,0**	600,5

[1]) Grandmougin, Chemiker-Ztg. **34** (1910) 990, 1076.

[2]) Verwaschen.

III. Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

Lack	Lösung in Xylol	Lösung in konz. H_2SO_4	Lösung in konz. $H_2SO_4 + B_2O_3$	Spektrum			
				in	λ		
Algolblau K (By.)	Blau	Gelbbraun	Gelbbraun	Xylol	700,5		
Indanthrengoldorange G (B.) (Pyranthren)	Gelb	Blau	—	Küpe (fuchsinrot)	544,25	503,5	
Indanthrendunkelblau BO (B.) (Violanthren BS)	Trübrot mit roter Fluoresz.	Trüb rotviolett	Trüb rotviolett	Küpe (rotviolett)	578,25	535,6	500,75
Algolrot B (By.)	Rot	Rotviolett	Rot	$H_2SO_4 + B_2O_3$	**524,8**	490,5	457,8
Algolbordeaux 3 B (By.)	Rot	Grün	Grün	$H_2SO_4 + B_2O_3$	**608,5**	558,5	
Algolrosa R (By.)	Gelbrot	Rot	Gelbrot	H_2SO_4	**577,0**	534,5	489,5 [1]
Algolrot R (By.)	Gelbrot	Rot	Rot	$H_2SO_4 + B_2O_3$	560,2	521,4 [2]	**488,4**
Cibanongelb R (J.)	Gelb	Trübrot	Trübrot	H_2SO_4	530,6	492,6	
Indanthrenrot G (B.)	Gelbbraun	Grün	Blaugrün	$H_2SO_4 + B_2O_3$	**641,0**	587,0	543,2 497,7
Indanthrenviolett RT (B.) (Cyananthren)	Rotviolett mit gelb. Fluoresz.	Trübviolett	Trübviolett	Xylol	**583,2**	539,7	500,0

Trennung von Farbstoffen nach A. G. Rota[3]).

I. Mit Aether.

A. 100 ccm der wäßrigen Farbstofflösung werden mit 1 ccm 20 %iger Kalilauge versetzt und dann mit dem dreifachen Volum Aether ausgeschüttelt; dies wird so oft wiederholt, bis der Aether auch nach dem Ansäuern mit Essigsäure ungefärbt verbleibt.

Die ätherische Lösung enthält die Farbbasen. Man wäscht sie mit dem gleichen Volum sehr schwach alkalischen Wassers aus und schüttelt dann mit 1/3 Volum 5 %iger Essigsäure aus. Letztere wird abgetrennt und auf dem Wasserbad eingedampft: der Rückstand enthält die basischen Farbstoffe[4]).

Mischungen mehrerer Farbbasen kann man so behandeln, daß man zunächst die wäßrige verdünnte Lösung mit Aether ausschüttelt und weitere Aetherausschüttlungen macht, nachdem man je mit

[1]) Außerdem Auslöschung im violetten Felde des Spektrums.

[2]) Verwaschen.

[3]) Rota, l. c. (siehe S. 853 Anm. 1).

[4]) Ist der Aether noch gefärbt, so ist auch dieser einzudampfen.

1%igem Ammoniak, dann mit konzentriertem Ammoniak und zuletzt mit 20%iger Kalilauge versetzt hat.

Auch lassen sich aus der ätherischen Lösung manche durch das gleiche Volum Wasser ausschütteln, andere nicht.

B. Die nach dem Ausschütteln der Farbbasen verbleibende wäßrige Lösung wird genau mit Essigsäure neutralisiert und ausgeäthert. So können von Farbsäuren ausgezogen werden unter anderen Sudan I (A), Orseille und Sudan G (A). Man schüttelt dann noch wiederholt mit Aether aus, und zwar 1. in Gegenwart von 1%iger Essigsäure, 2. nach Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure. Die meisten Sulfosäuren bleiben in der wäßrigen Lösung.

II. Mit Wolle.

A. In eine mit wenigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemachte wäßrige Farbstofflösung 1 : 1000 bringt man einen Wollstrang und erwärmt unter Umrühren etwa 3—5 Minuten lang zum Sieden. Man kann dies Verfahren mit neuen Wollsträngen wiederholen, bis die Lösung eventuell entfärbt ist. Die Basen fixieren sich auf der Wolle (in der Lösung bleiben die Farbsäuren).

Die gefärbte Wolle wird zuerst mit siedendem ammoniakalischem Wasser gewaschen, dann mit reinem Wasser und dann mit 5%iger heißer Essigsäure ausgezogen; diese läßt beim Abdampfen die basischen Farbstoffe zurück.

Dadurch, daß die ursprüngliche Farbstofflösung die verschiedenen Farbstoffe verschieden schwer an die Wolle abgibt und sich auch bei deren Ausziehen mit Essigsäure wieder Verschiedenheiten zeigen, lassen sich Trennungen herbeiführen.

B. Um die Farbsäuren zu fixieren, versetzt man die Lösung (ca. 1 : 1000) mit 3—4 Tropfen konzentrierter Salzsäure pro 100 ccm Lösung, bringt zum Sieden, taucht einen Wollstrang ein und hält ihn darin 3—5 Minuten in Bewegung; man kann dann einen zweiten und dritten Strang einbringen, bis sich der letzte nicht mehr weiter färbt. Auf der Wolle werden alle direkten Farben fixiert, im Bade bleiben die indirekten.

Die gefärbten Stränge werden erst mit schwach salzsaurem, später mit reinem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit 5%igem Ammoniak ausgekocht. Die ammoniakalische Lösung wird bis zum Austreiben des Ammoniaks im Sieden erhalten: in der neutralen Lösung sind die direkten Farben gelöst. Da einige der indirekten Farben zum kleinen Teil von der Faser aufgenommen werden, so muß zur vollständigen Trennung der Färbeversuch mit der so erhaltenen Lösung wiederholt werden.

Unterschiede ergeben sich wieder darin, daß einzelne Farbstoffe leicht, andere schwer von der Wolle aufgenommen werden, einzelne aus schwach saurer und andere aus stark saurer Lösung.

III. Kann man weder mit Aether noch mit Wolle trennen, so zieht man entweder noch Baumwolle heran, oder man verwendet statt Aether andere Lösungsmittel.

Trennung von Mischungen der sieben zum Färben von Nahrungsmitteln in Nordamerika zugelassenen Teerfarbstoffe nach Price[1]).

„Man verreibt ca. 0,2 g des Gemisches mit übersättigter Ammonsulfatlösung, filtriert und wäscht mit Ammonsulfatlösung. Das Filtrat enthält Amarant[2]) und etwas Naphtholgelb S[3]), das sich durch Ausschütteln mit Essigäther entfernen läßt. Aus der wäßrigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung des in Ammoniumsulfatlösung unlöslichen Teils ist durch Ausschütteln mit Aether Erythrosin[4]) zu isolieren. Die wäßrige Lösung wird vom Aether befreit und in der Hitze mit NaCl ausgesalzen. Das Filtrat enthält Lichtgrün SF gelblich[5]) und Naphtholgelb S[3]), das sich von ersterem durch Ausschütteln mit Aceton trennen läßt. Die wäßrige Lösung des NaCl-Niederschlags gibt an Essigäther bei dreimaligem Ausschütteln das Orange I[6]) ab, befreit man sie durch Erwärmen von Essigäther und gibt nach dem Abkühlen und Verdünnung mit Wasser 25 %ige Calciumchloridlösung, später noch $SnCl_2$-Lösung zu, so wird Ponceau 3 R[7]) ausgesalzen, während die Leukoverbindung der Indigosulfosäure[8]) in Lösung bleibt und durch H_2O_2 wieder zum blauen Farbstoff oxydiert werden kann."

---

[1]) Price, nach Chem. Zentralbl. **1911** II, 1556.

[2]) Amarant. Azofarbstoff aus diazotierter Naphthionsäure + β-Naphtholdisulfosäure R. Rotbraunes Pulver, mit fuchsinroter Farbe in Wasser, mit violetter in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

[3]) Naphtholgelb S siehe S. 484.

[4]) Erythrosin siehe S. 859.

[5]) Lichtgrün SF gelblich $C_{37}H_{36}N_2S_3O_{10}Na_2$ (Natriumsalz der Diäthyldibenzyldiaminotriphenylcarbinoltrisulfosäure). Rotbraunes, in Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Lösung.

[6]) Orange I $C_{16}H_{12}O_4N_2S$ (Monosulfosäure des Benzolazo-α-Naphthols). Verhalten siehe S. 860.

[7]) Ponceau 3 R. Azofarbstoff aus diazotiertem Pseudocumidin und β-Naphtholdisulfosäure R. Dunkelrotes, in Wasser und konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe lösliches Pulver.

[8]) Indigosulfosäure siehe S. 884.

Gang zur Ermittlung künstlicher Farbstoffe, die zur Färbung von Lebensmitteln erlaubt sind
(Léon Ronnet)[1].

Die wäßrige Lösung des Farbstoffs wird durch Zusatz 10%iger KOH alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

A. Der Aether ist gefärbt oder ungefärbt, färbt sich jedoch durch Schütteln mit 5%iger Essigsäure.

Basische Farbstoffe.

Aminoderivate des

- Diphenylmethans
  - gelber Farbstoff: Auramin
- Rosanilins
  - grüner Farbstoff: Malachitgrün
  - violetter Farbstoff: Pariser Violett

nicht reduzierbar durch $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung.

B. Der Aether ist ungefärbt, auch nach Schütteln mit 5%iger Essigsäure.

Saure Farbstoffe.

Die wäßrige Lösung des Farbstoffs angesäuert mit Essigsäure und mit Aether ausgeschüttelt.

1. Der Aether ist gefärbt oder färbt sich durch Schütteln mit 20%igem NH_3

Saure Farbstoffe ohne Sulfogruppe.

Phthaleine
Gelbrote Farbstoffe
Eosin
Erythrosin
Bengalrot

nicht reduzierbar durch $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung.

2. Der Aether ist farblos, gibt nichts an 20%iges NH_3 ab.

Saure Sulfofarbstoffe.

Oxyazoverbindungen

- rot: Bordeaux, Kristallponceau, Bordeaux S, Neucoccin, Echtrot, Ponceau RR, Scharlach R — reduzierbar durch $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung, nicht reoxydabel; ohne Amidgruppe.
- orange: Orange I
- gelb: Chrysoin

Nitrophenole

- hellgelb: Naphtholgelb

Rosanilinderivate

- Säurefuchsin (rot)
- Säuregrün J (grün)
- Wasserblau 6 B, Patentblau (blau)
- Säureviolett 6 B (violett)

[1]) Ronnet, Ann. Falsific. **4** (1911) 474; Chem. Zentralbl. **1911** II, 1490.

Künstliche Farbstoffe[1]).

Nitroderivate.

Trinitrophenol (Pikrinsäure) siehe S. 480.
Dinitrokresol siehe S. 483.
Dinitronaphthol (Martiusgelb) siehe S. 483.
Dinitronaphtholsulfosäure (Naphtholgelb S) siehe S. 484.
Isopurpursäure siehe S. 481.

Azofarbstoffe.

Dimethylaminoazobenzol

$$C_{11}H_{15}N_3 = C_6H_5 \,.\, N : \overset{1}{N} \,.\, C_6H_4\overset{4}{N} \,.\, (CH_3)_2.$$

Die freie Base goldgelbe Blättchen. Smp. 115 °. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist mit goldgelber Farbe. Wird durch Salzsäure rot (das Chlorhydrat violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln). Die salzsaure Lösung verändert sich mit Amylnitrit auch beim Kochen nicht.

Nachweis von Dimethylaminoazobenzol und ähnlichen Verbindungen in Fetten.

1. Amtliches Verfahren[2]): 5 g Fett werden in 10 ccm Aether oder Petroläther gelöst. Die Hälfte der Lösung wird in einem Probierröhrchen mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) kräftig durchgeschüttelt. Die unten sich absetzende Salzsäureschicht färbt sich deutlich rot.

2. Verfahren von J. K. Fodor[3]): 10 ccm filtriertes Fett werden mit 1,5—2 ccm Methylalkohol und 6—10 Tropfen konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Der Methylalkohol, der sich von selbst oder nach Zentrifugieren auf der Oberfläche sammelt, färbt sich rosa.

Aminoazotoluol

$$C_{14}H_{15}N_3 = CH_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, N : N \,.\, C_6H_3(CH_3) \,.\, NH_2.$$

Soll der wirksame Bestandteil des Scharlachrot „Agfa" [4]) sein. Dieses ist ein rotbraunes, beim Zerreiben gelbes Kristallpulver.

---

[1]) Vgl. hiezu R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe (5. Aufl. Berlin 1906 bei J. Springer); für die älteren Farbstoffe wurden außerdem Publikationen von O. N. Witt, Zeitschr. f. anal. Chem. **26** (1887) 100 und E. Weingärtner, ebenda **27** (1888) 232 benutzt.

[2]) l. c. siehe S. 849 Anm. 3.

[3]) J. K. Fodor, nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **25** (1913) 173.

[4]) Nach anderen Angaben handelt es sich um Aminoazotoluolazo-β-Naphthol.

Smp. 102°. Unlöslich in Wasser, schwer in Weingeist und Aether löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure rotgelb.

Acetylaminoazotoluol (Azodermin Agfa). Hellziegelrotes Pulver. Smp. 185—186°. Schwer in Aether löslich, leichter in Weingeist, reichlich in Chloroform, gut auch in erwärmten Fetten und Oelen.

Ein Diacetylaminoazotoluol soll das „Pellidol" sein. In reinem Zustand hellziegelrote Nadeln oder dicke rote (bichromatähnliche) Kristalle. Smp. 75°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Biebricher Scharlach = Tetrazobenzol-β-Naphtholdisulfosäure

$$C_{22}H_{16}N_4S_2O_7 = HSO_3 . C_6H_4 . N:N . C_6H_3 . SO_3H . N:\overset{1}{N} . C_{10}H_6\overset{2}{O}H$$

(eventuell mit der Monosulfosäure).

Das Natronsalz in Wasser leicht löslich, aus verdünntem Weingeist rote Nadeln.

Calcium- und Bariumsalz unlöslich.

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, beim Verdünnen blau, später schmutzigbraun.

Mit Zinkstaub und Ammoniak erwärmt erst rein gelb, später farblos.

Färbt auf Wolle und Seide cochenillerot.

Kongorot (Natriumsalz der Benzidin-disazo-bi-1-naphthylamin-4-sulfosäure)

$$C_{32}H_{24}O_6N_6S_2 = \begin{array}{l} C_6H_4 . N:N . C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} \overset{a}{SO_3H}\ ^{1)} \\ \overset{a}{NH_2} \end{array} \right. \\ | \\ C_6H_4 . N:N . C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} \overset{a}{NH_2} \\ \overset{a}{SO_3H} \end{array} \right. \end{array}$$

Freie Säure blau, Salze scharlachrot, werden ebenso auf Baumwolle fixiert. In konzentrierter Schwefelsäure blau, ebenso beim Verdünnen.

Wird infolge der durch Säuren eintretenden intensiven Blaufärbung als Indikator benützt.

Chrysamin $C_{12}H_8N_2(C_6H_3OH . COONa)_2$. Gelblichbraune Paste, Lösung in Natronlauge orange, in Schwefelsäure fuchsinrot, beim Verdünnen brauner Niederschlag. Färbt Baumwolle im Seifenbad gelb.

Dimethylaminoazobenzolsulfosäure

$$C_{14}H_{15}N_3SO_3 = HS\overset{1}{O}_3-C_6H_4 . \overset{4}{N} : \overset{1}{N} . C_6H_4-\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

[1]) Diese Formel soll das Natriumsalz nur besitzen, wenn Hydrolyse ausgeschlossen ist; andernfalls chinoide Struktur.

Als Natriumsalz = Tropäolin D, Orange III, Helianthin, Methylorange. Wird als Indikator in der Alkali und Acidimetrie benutzt.

Die Säure: Nadeln mit violettem Schimmer, schwer in Wasser löslich.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung gibt mit Chlorcalcium Niederschlag, ebenso mit verdünnten Säuren. Färbt Wolle und Seide orange.

Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, beim Verdünnen karminrot.

Phenylaminoazobenzolsulfosäure

$$C_{18}H_{15}N_3SO_3 = \overset{1}{H}SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, \overset{4}{N} : \overset{1}{N} \,.\, C_6H_4 \,.\, \overset{4}{N}HC_6H_5.$$

Als Natriumsalz = Tropäolin 00, Orange IV.

Die freie Säure: Graphitartige Nadeln, wenig in Wasser mit gelber Farbe löslich, besser in Weingeist und Eisessig. Erdalkalisalze unlöslich.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine violette Lösung, die mit Wasser verdünnt rotviolett wird und weiterhin einen stahlgrauen Niederschlag ausfallen läßt.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, es färbt Wolle und Seide orange.

Aminoazobenzoldisulfosäure

$$C_{12}H_{11}N_3S_2O_6 = \overset{1}{H}SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, \overset{4}{N} : \overset{1}{N} \,.\, C_6H_3 \,.\, \overset{4}{N}H_2SO_3H.$$

Natriumsalz als Säuregelb oder Echtgelb. Braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver.

Die Lösung wird durch Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren fällen violettroten Niederschlag.

Die freie Säure: Violette Nadeln.

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb, verdünnt lachsrot.

Das Natriumsalz gibt mit Bariumchlorid Niederschlag, nicht mit Calciumchlorid.

Chrysoidin (Phenylazo-m-Phenylendiamin)

$$C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5 \,.\, N : N \,.\, C_6H_3{<}^{NH_2\,(1)}_{NH_2\,(3)}.$$

Freie Base: Gelbe Nadeln. Smp. 117,5°. Schwer in Wasser löslich, leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform. Die heiß gesättigte wäßrige Lösung bildet beim Erkalten (und geeigneter Konzentration) eine blutrote Gallerte. Färbt Wolle orangegelb.

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure braungelb.

Die gelbe Lösung in wenig Salzsäure wird durch genügenden Zusatz von starker Salzsäure rot, Bildung von $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$.

Hydrochlorid (käufliches Chrysoidin) $C_{12}H_{12}N_4HCl$. Schwarzgraue Kristalle, zerrieben rotes Pulver. Mit orangegelber Farbe löslich in kaltem Wasser, besser in Weingeist. Fällung mit Natronlauge.

Phenylenbraun (Vesuvin, Bismarckbraun). Besteht aus den Hydrochloriden des Triaminoazobenzols $\overset{1}{N}H_2 . C_6H_4 . \overset{3}{N} : \overset{4}{N} . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2\,(1) \\ NH_2\,(3) \end{matrix}$ und des Tetrazofarbstoffs $C_6H_4 < \begin{matrix} N : N . C_6H_3(NH_2)_2 \\ N : N . C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}$.

Das Hydrochlorid gibt mit Natronlauge Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure löst braun. Färbt auf Wolle orange.

Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Auramin (Pyoctaninum aureum; Tetramethyldiaminobenzophenonimid) $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N . C_6H_4]_2 : C : NH$.

Freie Base: Citronengelbe Blättchen (aus Weingeist). Smp. 136°. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether löslich.

Hydrochlorid (Handelspräparat) $C_{17}H_{21}N_3 . HCl + H_2O$. Wenn rein, gelbe goldglänzende Blättchen. Smp. 267°. In heißem Wasser leicht löslich. Alkalien fällen aus der Lösung die freie Base. Beim Kochen mit Salzsäure entfärbt sich die gelbe Lösung allmählich. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure tritt vorübergehend grüne Farbe auf. Färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle gelb.

Nachweis von Auramin in Oelen (Frehse)[1].

1 ccm Oel wird mit 20 ccm weingeistiger (8%iger) Kalilauge und ein wenig Zinkpulver ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schüttet man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, in dem sich 20 ccm Benzol befinden, schüttelt durch und fügt 50 ccm Wasser hinzu. Das Benzol trennt man ab, filtriert und verdampft es. Der Rückstand wird mit Eisessig blau, dunkler beim Erhitzen.

Pyronin (Rose)

$$C_{17}H_{19}ON_2Cl = (CH_3)_2N . C_6H_3 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > C_6H_3 : N(CH_3)_2Cl,$$

als Doppelsalz mit Chlorzink.

[1]) Frehse, nach Pharm. Zentralh. 53 (1912) 1224.

Die schön rote, gelb fluoreszierende Lösung wird durch überschüssige Mineralsäuren gelb, durch Alkalien langsam entfärbt. Färbt auf Seide und tannierter Baumwolle schön rosa.

Malachitgrün (Verbindungen des Tetramethyldiaminotriphenylcarbinols $C_{23}H_{26}ON_2 = C_6H_5 . COH[C_6H_4N . (CH_3)_2]_2$).

Die freie Base (Smp. 132°) ist farblos; die neutralen Salze sind grün und färben Stoffe smaragdgrün.

Sulfat $C_{23}H_{24}N_2$, $H_2SO_4 + H_2O$. Cantharidenglänzende Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Chlorzinkdoppelsalz $3(C_{23}H_{24}N_2 . HCl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$. Glänzende dunkelgrüne Blättchen oder Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Wasser verdünnt grün.

Brillantgrün (die dem Malachitgrün entsprechende Aethylverbindung). Chlorzinkdoppelsalz: Grünglänzende Nadeln. In Wasser gelblichgrün löslich.

Pararosanilin (Chlorid des Triaminotriphenylcarbinols)

$$C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O = H_2N . C_6H_4 . C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4 : NH . HCl \end{cases} + 4H_2O\,.$$

Bestandteil des technisch dargestellten Rosanilins.

Freie Base: Farblose Blättchen. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

Die Salze mit 1 Mol. Säure sind intensiv rot, die mit 3 Mol. gelblich und leicht hydrolysierbar. Reduktion führt zu farblosem Paraleukanilin.

Das Chlorid zeigt in festem Zustand grünen Glanz und löst sich in ca. 400 Teilen Wasser mit roter Farbe.

Rosanilin (Chlorid des Triaminodiphenyltolylcarbinols) $C_{20}H_{20}N_3Cl$.

Freie Base: Farblose Nadeln oder Tafeln. Schwer in Wasser, wenig in Weingeist löslich. Die einsäurigen und dreisäurigen Salze ähneln denen des Pararosanilins.

Das Chlorid „***Fuchsin***" bildet grünglänzende Oktaeder. Lösung intensiv karminrot.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Durch Zinkstaub findet bleibende Entfärbung der wäßrigen Lösung statt.

Färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle nach Beizung.

Rosanilin und Pararosanilin verbinden sich mit schwefliger Säure und Bisulfiten zu farblosen Verbindungen, aus denen durch Aldehyde violette Farbstoffe gebildet werden (Schiff[1]), Caro, V. Meyer)[2]).

Nachweis von Fuchsin in Wein[3]), Himbeersaft u. dgl.

1. Die Flüssigkeit wird mit Bleiessig versetzt und nach kurzem Erwärmen und Durchschütteln filtriert. Das Filtrat schüttelt man mit Amylalkohol aus. Bleibt dieser farblos, so ist Fuchsin nicht vorhanden, färbt er sich rot, so verteilt man ihn in zwei Reagenzgläser und durchschüttelt im einen mit Salzsäure, im anderen mit Ammoniak. Bei Gegenwart von Fuchsin muß in beiden Fällen Entfärbung eintreten. Einen Teil des Amylalkoholauszugs wird man zur Ausfärbungsprobe verwenden (Romei)[4]).

2. 100 ccm Wein werden nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Aether in einem zylindrischen Gefäß (oder einfacher in einem Scheidetrichter) kräftig durchgeschüttelt. Man entnimmt 20 ccm Aetherlösung durch Pipettieren und läßt sie nach Zusatz von etwas Essigsäure und einem Wollfaden verdunsten. Hat dieser Fuchsin aufgenommen, so verschwindet seine rote Farbe durch Salzsäure (Falières-Ritter)[5]). Vgl. außerdem S. 852.

3. Man behandelt den Wein mit nicht zuviel Tierkohle und schüttelt 2—3 ccm des Filtrats mit dem gleichen Volumen formaldehydschwefliger Säure (hergestellt durch Einleiten von SO_2 in 40%iges Formalin). Bei Anwesenheit von Fuchsin, bei sehr geringen Mengen nach raschem Kochen, tritt Violettfärbung auf, bei Abwesenheit von Anilinfarbstoffen nur eine kaum bemerkbare Fleischrotfärbung. Aehnlich wie bei Weinen verfährt man auch mit Sirupen u. dgl. (Ph. Malvezin)[6]).

Rosanilinsulfosäure (Säurefuchsin, Fuchsin S). Roter Farbstoff, dessen wäßrige, blaurote Lösung durch Ueberschuß von Säure

---

[1]) Schiff, Zeitschr. f. Chem. **2** (1867) 175.

[2]) Caro, V. Meyer, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1880) 2343.

[3]) Bei Wein ist auch ein eventuell vorhandener Niederschlag auf Fuchsin zu untersuchen. Nur schwach gefärbte Weine konzentriert man vorher.

[4]) Romei, Zeitschr. f. anal. Chem. **11** (1872) 176; **19** (1880) 226.

[5]) Falières-Ritter, vgl. V. Wartha, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **13** (1881) 657.

[6]) Malvezin, Ann. Chim anal. appl. **18** (1913) 193; nach Chem. Zentralbl. **1913** II, 543.

nicht gelb wird (Unterschied von Fuchsin). Alkali entfärbt, da die neutralen Salze farblos; die Färbung kehrt auf Zusatz von Essigsäure wieder. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen rot.

Färbt Wolle und Seide in saurem Bad.

Nachweis in Wein u. dgl.

Läßt sich aus saurer Lösung durch Aether oder Amylalkohol ausschütteln.

Phenolphthalein (Purgen, Dioxyphthalophenon)

$$C_{20}H_{14}O_4 = CO{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}C{<}{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}.$$

Gelblichweißes kristallinisches Pulver oder farblose Kristalle. Smp. 250—253°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Mit roter Farbe in Alkalien löslich; sie verschwindet auf Zusatz von festem Aetzkali oder konzentrierten Alkalilaugen und erscheint wieder beim Kochen (Margosches)[1]. Wird durch Zinkstaub in alkalischer Lösung beim Erwärmen zu farblosem Phenolphthalein reduziert; die Rotfärbung kommt an der Luft leicht wieder.

Nachweis des Phenolphthaleins neben anderen Substanzen.

Man zieht zunächst mit Weingeist aus, nimmt dessen Verdunstungsrückstand mit Wasser (möglichst ohne zu filtrieren) auf und äthert aus. Aus dem Aether kann man das Phenolphthalein durch schwach alkalisches Wasser mit roter Farbe ausschütteln. Die alkalische Lösung läßt sich zur Reduktion mit Zinkstaub oder zur Darstellung des Jodderivats benutzen.

Tetrajodphenolphthalein $C_{20}H_{10}J_4O_4$. Fällt aus der alkalischen Lösung des Phenolphthaleins durch Jod. Amorphes Pulver. Aus der Lösung in weingeistigem Kali durch heiße weingeistige Salzsäure als körnige Kriställchen fällbar. Zersetzt sich bei 220° ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser; schwer in Weingeist, leicht in Chloroform und Aether löslich.

---

[1]) Margosches, Zeitschr. f. angew. Chem. **20** (1907) 121, 186.

Carvacrolphthalein $C_{28}H_{30}H_4 = CO \genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_4>}{O} C \genfrac{}{}{0pt}{}{<C_{10}H_{12}OH}{C_{10}H_{12}OH}$.

Kurze breite Nadeln. Smp. 246—247°. Unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge mit tiefblauer Farbe.

Fluorescein (Resorzinphthalein)

$C_{20}H_{12}O_5 + H_2O =$ [Strukturformel: HO, O, OH, C, O, CO].

(Natriumsalz = U r a n i n.)

Dunkelgelbe Kristalle, die in Wasser, Chloroform und Benzol fast unlöslich sind, sich in Weingeist schwer, leichter in Eisessig lösen. Mit Alkalien entsteht eine gelbrote, noch in großer Verdünnung gelbgrün fluoreszierende Flüssigkeit, aus der durch Säure ein gelber, amorpher, ätherlöslicher, allmählich gelbrot werdender Niederschlag gefällt wird.

Reduktion (z. B. durch Zinkstaub bei Gegenwart von Alkali) führt zu farblosem Resorzinphthalein $C_{20}H_{14}O_5$.

Eosin (Tetrabromfluorescein) $C_{20}H_8O_5Br_4$.

In reinem Zustand aus Weingeist gelbe weingeisthaltige Kristalle. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, auch in siedendem Eisessig wenig löslich, besser (besonders in frisch gefälltem Zustand) in Weingeist. Löst sich in Alkalien zu roter, grüngelb fluoreszierender Flüssigkeit, aus der Mineralsäuren den Farbstoff als gelbroten Niederschlag fällen. Färbt Wolle und Seide rosa, letztere mit gelbroter Fluoreszenz. Mit Zinkstaub und Natronlauge farbloses Reduktionsprodukt, das sich an der Luft wieder färbt.

Erwärmt man die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein, so entweicht Brom.

Nachweis des Eosins in Malz oder Malzschrot.

Amtliches Verfahren[1]: 100 g Malz oder Malzschrot werden mit einem Gemisch von 150 ccm 50%igem Weingeist und 2 ccm konzentrierter Salzsäure eine Stunde mazeriert. Das Filtrat wird, nachdem man noch mit 50 ccm 50%igem Weingeist nachgewaschen, auf

[1]) Nach Zeitschr. f. anal. Chem. **49** (1910); Amtl. Verordnungen u. Erlasse S. 70.

etwa 20 ccm eingeengt. Die so erhaltene Lösung wird mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt, in einen Scheidetrichter filtriert und durch Ausschütteln mit Aether wiederholt gereinigt, bis der Aether nicht mehr gefärbt erscheint. Bei Anwesenheit von Eosin zeigt die ammoniakalische Flüssigkeit deutliche grüne Fluoreszenz. Man säuert mit verdünnter Salzsäure an, schüttelt dreimal mit je etwa 10 ccm Aether aus und reinigt die ätherischen Auszüge durch dreimaliges Ausschütteln mit geringen Mengen Wasser. Die ätherische Lösung oder den beim Verdunsten beibenden Rückstand überbläst man mit Ammoniakdampf: Rotfärbung.

Nachweis des Eosins in Bier oder Würze.

Amtliche Vorschrift[1]): 1 Liter (eventuell mehr) Bier oder Würze wird in einer Porzellanschale nach Zusatz von 10 ccm Ammoniak auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Zu dem sirupösen Rückstand werden einige Tropfen Ammoniak und unter beständigem Rühren mit einem Pistill Mengen von 50—100 ccm Alkohol gegeben, bis die Extraktivstoffe sich zusammengeballt haben und an den Schalenwandungen und dem Pistill haften. Alsdann bringt man die alkoholische Lösung in einen Schüttelzylinder und setzt die Behandlung des Rückstands mit immer neuen Mengen Alkohol so lange fort, bis die vereinigten Auszüge 500 ccm betragen. Nach kräftigem Durchschütteln läßt man den Zylinder längere Zeit stehen, bis sich die flockigen Abscheidungen am Glase festgesetzt haben und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Hierauf wird die alkoholische Lösung — gegebenenfalls nach vorherigem Filtrieren — durch Destillation auf etwa 100 ccm und schließlich auf dem Wasserbad auf etwa 20 ccm eingeengt.

Mit dieser Lösung verfährt man weiter wie oben.

Jodeosin (Tetrajodfluorescein) $C_{20}H_8O_5J_4$. Rotes kristallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser, absolutem Aether, Benzol und Chloroform, besser in wasserhaltigem Aether, in Weingeist und Aceton. Löst sich in Alkalien mit rosaroter Farbe. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein erwärmt Joddämpfe.

Erythrine, Aether der Eosinsalze, z. B. $C_{20}H_6Br_4O_5{<}^{C_2H_5}_{K}$. Rubinrote Kristalle mit grünem Schimmer, in 50%igem Weingeist zu roter fluoreszierender Flüssigkeit löslich. Gibt mit Silbernitrat amorphen Niederschlag, der im durchfallenden Licht violett wird.

[1]) Nach Zeitschr. f. anal. Chem. 49 (1910); Amtl. Verordnungen u. Erlasse S. 71.

Rhodamine, Phthaleine des m-Aminophenols und dessen Alkylderivaten. Rote Farbstoffe mit wasserlöslichen Salzen, die durch überschüssige Mineralsäuren gelb gefärbt werden.

Gallein (Pyrogallolphthalein) $C_{20}H_{10}O_7$. Braunrotes Pulver oder grüne Kristalle. Selbst in heißem Wasser nur wenig löslich, schwer in Aceton, Eisessig und Aether, leicht mit dunkelroter Farbe in Weingeist. Die rote Lösung der Alkali- und Erdalkalisalze wird durch Alkali blau. Tonerde und Chromoxyd geben grauviolette unlösliche Lacke.

Die orange Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei Erwärmung auf 190—200° grün (Bildung von Cörulein, das durch Zusatz von Wasser ausfällt).

Cörulein $C_{20}H_8O_6$. Bläulichschwarzes Pulver oder Paste, fast unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich mit grüner Farbe in Eisessig und Natronlauge, mit blauer in heißem Anilin.

Methylviolett (Pariser Violett, Pyoctaninum caeruleum). Gemisch aus Tetra-, Penta- und Hexamethylpararosanilin als Chloride (z. B. $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl$).

Grünglänzende, meist amorphe, leicht in Wasser und Weingeist mit violetter Farbe lösliche Masse. Die Lösung wird durch Oxalsäure blau, durch Mineralsäuren über Blau und Grün schmutziggelb. Alkali fällt violettbraun.

Anilinblau (Hauptbestandteil: das Chlorid des Triphenylrosanilins $C_{38}H_{31}N_3 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$).

Grün schillernde Nadeln. Unlöslich in Wasser, in Weingeist mit blauer Farbe löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure braun.

Alkaliblau (Natriumsalz der Monosulfosäure des Triphenylrosanilins $C_{38}H_{30}N_3 . SO_3H$). Freie Säure amorph, blau. Unlöslich in Wasser. Wird durch Alkalien entfärbt. Aus schwach alkalischer Lösung schlägt Wolle den Farbstoff nieder und färbt sich dann auf Säurezusatz tiefblau.

Aurin (Pararosolsäure, Trioxytriphenylcarbinol)

$$C_{19}H_{14}O_3 = (OH . C_6H_4)_2 : C : C_6H_4 : O.$$

Dunkelrote rhombische Kristalle oder grünglänzende rote Nadeln. In Weingeist und Eisessig mit gelbroter, in Alkalien mit roter Farbe löslich. Wird durch Zinkstaub zu Leukoaurin reduziert. Gibt mit Bisulfit farblose, durch Säure zersetzbare Verbindung.

Rosolsäure (Trioxydiphenyltolylcarbinol)

$$C_{20}H_{16}O_3 = (OH . C_6H_4)_2 : C : C_6H_3 . CH_3 : O.$$

Rote Kristalle oder grünglänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser; in Weingeist und Eisessig mit orangegelber, in Alkalien mit roter Farbe löslich. Gegen Reduktionsmittel analog Aurin, ebenso gegen Bisulfit.

Pyrazolonfarbstoff.

Tartrazin = Trinatriumtartrazinat $C_{16}H_{12}N_4S_2O_9Na_3$. Orangegelbes, in Wasser leicht mit oranger Farbe lösliches Pulver. Die Lösung gibt goldgelben Niederschlag mit Bariumchlorid, nicht mit Calciumchlorid. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelb.

Oxychinone [1]).

Naphthazarin (1,2,5,8-Dioxynaphthochinon)

$$C_{10}H_6O_4 = C_{10}H_4(OH)_2O_2.$$

Rotbraune, cantharidenglänzende Nadeln, wenig in Wasser, leichter (mit roter Farbe) in Weingeist und Eisessig löslich. In Alkalien blau, in konzentrierter Schwefelsäure rot löslich. Wird auf Tonerde violett, auf Chromoxyd violettschwarz fixiert, auf gechromter Wolle tiefschwarz.

Oxyanthrachinonfarbstoffe.

Alizarin (1,2-Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Als Glykosid im Krapp.

Rotorangefarbene Prismen oder Nadeln. Smp. 289—290°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. In konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot, in Alkalien violett löslich. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge (Tonerdelack rot, Eisenlack schwärzlichviolett, Chromlack braunviolett). Die alkalische Lösung wird mit Zinkpulver rot.

Alizarinsulfosäure (Alizarin S). Die bräunlichgelbe wäßrige Lösung wird durch Salzsäure gelb, mit Natronlauge (bei genügend konzentrierter Farbstofflösung) violett. Ammoniakalische Lösung fuchsinrot. Mit Chlorcalcium roter Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser strohgelb wird.

β-***Nitroalizarin*** (Alizarinorange) $C_{14}H_7NO_6 = C_{14}H_7(NO_2)O_4$. Gelbe Paste; wenn rein, orangegelbe Nadeln. Smp. 244° (unter Zer-

---

[1]) Vgl. dazu S. 411.

setzung). Teilweise unzersetzt in gelben Blättchen sublimierbar. Löslich in Benzol und Eisessig. In Alkalilauge mit purpurroter Farbe löslich. Mit Chlorcalcium violetter Niederschlag, der durch Kohlensäure nicht angegriffen wird (Gegensatz zu Alizarin). Die mit Zinkpulver reduzierte alkalische Lösung erzeugt auf Filtrierpapier tiefblaue Flecke. Auf Tonerdebeize orange, auf Eisenbeize rotviolett.

Purpurin (1,2,4-Trioxyanthrachinon)

$$C_{14}H_8O_5 + H_2O = C_{14}H_5(OH)_3O_2 + H_2O.$$

Im Krapp neben Alizarin in glykosidischer Bindung.

Rotgelbe Nadeln. Smp. 253°. Sublimierbar. Löslich in heißem Wasser, ferner in Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol. Die alkalische Lösung ist rotviolett und bleicht an Luft und Licht (unter Bildung von o-Phthalsäure). Löst sich in siedender Alaunlösung (Unterschied von dem darin unlöslichen Alizarin) zu gelbrot fluoreszierender Flüssigkeit; beim Erkalten erfolgt wieder Abscheidung. Färbt auf Tonerdebeize scharlachrot.

Alizarinblau (Dioxyanthrachinonchinolin)

$$C_{17}H_9O_4N = C_{17}H_7O_2N(OH)_2.$$

Wenn rein, bräunlichviolette Nadeln. Smp. 270°. Sublimierbar mit orangegelben Dämpfen. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether löslich. In wenig Alkali mit blauer, in viel mit grüner Farbe löslich. Mit Chromoxyd indigblauer Lack.

Anthrachinon- und Indanthrenfarbstoffe.

Siriusgelb G (α, β-Naphthanthrachinon)

$$C_{18}H_{10}O_2 = C_{10}H_6 < {CO \atop CO} > C_6H_4.$$

Wenn sublimiert, tiefgelbe zu Blättern vereinigte Nadeln. Smp. 173°. Im Handel als grünlichgelbe Paste. Nicht in Wasser löslich, schwer in Weingeist und Aether, besser in Aceton, Eisessig und Essigäther, noch leichter in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, kaum in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Lacke rein grünstichig gelb.

Gibt mit Zinkstaub und Alkali erhitzt dieselben Erscheinungen, wie Anthrachinon (siehe S. 410).

Trägt man in eine weingeistige Lösung von Naphthanthrachinon ein Stückchen Natriumamalgam, so bildet sich um das Amalgam eine schwarzviolette Zone, aus der rote Wolken aufsteigen; in der Wärme wird die ganze Lösung rot (K. Elbs)[1]).

---

[1]) Elbs, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **19** (1886) 2209.

Indanthren (N-Dihydro-1,2,2′-1′-anthrachinonazin)

$$C_{28}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}^{NH}_{NH}{>}C_6H_2{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4.$$

Blaue, kupferglänzende, häufig wimperartig gebogene Nädelchen (aus Chinolin). Smp. zwischen 470 und 500° (unter Verkohlung), teilweise unzersetzt sublimierbar. Fast unlöslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in siedendem Anilin und (ca. 5000 Teilen) Nitrobenzol und etwa 500 Teilen siedendem Chinolin. Die Lösungen fluoreszieren nicht.

Die gelbbraune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit wenig Wasser blau, mit mehr Wasser scheiden sich blaue Flocken ab.

Küpenfarbstoff. Behandelt man Indanthren in verdünnter alkalischer Lösung bei 40—50° mit Natriumhydrosulfit, so entsteht das blaue Dihydroindanthren, das Baumwolle in blauen Tönen substantiv anfärbt.

Pyranthron (Indanthrengoldorange) $C_{30}H_{14}O_2$. Braunes Pulver, das bei hoher Temperatur verkohlt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in den üblichen tiefsiedenden Lösungsmitteln, löslich mit gelber Farbe in 850 Teilen siedendem Nitrobenzol. Kristallisiert daraus in rotbraunen, schwach stahlblau glänzenden Nadeln.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die mit wenig Wasser in Rotviolett übergeht.

Küpenfarbstoff. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfit eine fuchsinrote, kalt eine kirschrote Lösung, die ungebeizte Baumwolle purpurrot färbt und nach Auswaschen mit Wasser durch Einwirkung der Luft orangerot.

Flavanthren (Indanthrengelb G) $C_{28}H_{12}O_2N_2$. Glänzende, braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin), im Handel als braune Paste oder dunkelgelbes Pulver. Nicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Nitrobenzol, Chinolin oder Cumol, in letzterem gelb mit grüner Fluoreszenz, etwas auch in heißer, konzentrierter Salzsäure.

Die tief orangegelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird grün, wenn man nach Zusatz von Borsäure erwärmt. Die rotviolette Lösung in rauchender Schwefelsäure (mit 30—40% Anhydridgehalt) wird beim Erhitzen blau.

Küpenfarbstoff. Gibt mit Natronlauge und Hydrosulfit eine dunkelblaue Küpe, die ungebeizte Baumwolle tiefblau anfärbt. Die Färbung geht an der Luft nach wenigen Minuten in das Gelb des Flavanthrens über.

Algolblau K (By) (Dimethylindanthren) $C_{30}H_{18}O_4N_2$ siehe S. 862.

Indanthrendunkelblau BO (B) (Violanthren BS) $C_{34}H_{20}O_2$ siehe S. 862.

Algolrot B (By) (β-Anthrachinon-α anthra-N-methylpyridonamin) $C_{31}H_{18}O_4N_2$ siehe S. 862.

Algolbordeaux 3 B (4,4'Dimethoxy-di-α-anthrachinonyl-2,6,diaminoanthrachinon) $C_{44}H_{26}O_8N_2$ siehe S. 862.

Algolrosa R (By) (Benzoyl-4-amino-1-oxyanthrachinon) $C_{21}H_{13}O_4N$ siehe S. 862.

Algolrot R (By) Dibenzoyl-1,5-diamino-8-oxanthrachinon) $C_{31}H_{18}O_4N_2$ siehe S. 862.

Cibanongelb R (J). Schwefelhaltiger Anthrachinonfarbstoff siehe S. 862.

Indanthrenrot G (B) (Di-α-anthrachinonyl-2,6-diaminoanthrachinon) $C_{42}H_{22}O_6N_2$ siehe S. 862.

Indanthrenviolett RT (B) (Cyananthren) (Benzanthronchinolin-Farbstoff) $C_{40}H_{18}O_2N_2$ siehe S. 862.

Chinonimidfarbstoffe.

Bindschedlersches Grün (Tetramethylindaminchlorid)

$$C_{16}H_{20}N_3Cl = N[C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2]_2Cl.$$

Die Grünfärbung geht durch Alkalien in Blau über. Beim Erhitzen mit Säuren entstehen Chinon und Dimethylamin.

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4 \,.\, HCl$. Kupferglänzende, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Nadeln. Zusatz von Säure bewirkt Entfärbung.

α-Naphtholblau $C_{18}H_{16}N_2O = O : C_{10}H_6 : N \,.\, C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2$. Blaue, grün schillernde Nadeln (aus Benzol). In Wasser unlöslich, in Weingeist mit blauvioletter Farbe löslich. Wird durch Säuren entfärbt.

Lauthsches Violett (Thioninhydrochlorid)

$$C_{12}H_9N_3S \,.\, HCl = N \begin{cases} C_6H_3 \,.\, NH_2 \\ S \\ C_6H_3 : NH \,.\, HCl \end{cases}.$$

Cantharidenglänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Nadeln. Mit konzentrierter Schwefelsäure grün; die Farbe geht beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Violett über.

Methylenblau (Tetramethylthioninchlorid)

$$C_{16}H_{18}N_3SCl = N \begin{cases} C_6H_3 \,.\, N(CH_3)_2 \\ S \\ C_6H_3 \,.\, N(CH_3)_2Cl \end{cases}.$$

Glänzende Blättchen, leicht in Wasser löslich, ebenso wie die kupferglänzenden Nadeln des Zinkchloriddoppelsalzes (Handelspräparat). Mit konzentrierter Schwefelsäure grasgrün. Wird durch Zinkstaub zu der durch Luft wieder leicht oxydablen Leukoverbindung reduziert. Wird von Seide und tanningebeizter Baumwolle leicht fixiert, auf letzterer mit grünstichigem Blau.

Meldolas Naphtholblau (Echtblau, Dimethylnaphthophenoxazimiumchlorid) $C_{18}H_{15}N_2OCl$.

Bronzefarbene, in Wasser violettblau lösliche Nadeln. Mit konzentrierter Schwefelsäure grünlichblau. Färbt tanningebeizte Baumwolle violettblau. Der Pulverstaub reizt die Schleimhäute.

Muskarin (hydroxyliertes Naphtholblau) $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$. Grün schillernder, in Lösung blau gefärbter Farbstoff (die freie Base violettrot). Mit Natronlauge gelbbraun. Färbt tannierte Baumwolle blau.

Nilblau (amidiertes Naphtholblau) $C_{20}H_{19}N_3O . HCl$. Blaugrüner Farbstoff, aus dessen Lösung Alkalien die freie Base als roten Niederschlag fällen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gelb, dann mit Wasser verdünnt grün und blau. Färbt Seide und tannierte Baumwolle mit grünstichigem Blau.

Resorufin $C_{12}H_7NO_3$. Braunrote Kriställchen. Nicht in Wasser löslich, schwer in Weingeist und Aether, besser in Anilin oder heißer konzentrierter Salzsäure. Die Lösungen in Alkalien sind rosarot mit zinnoberroter Fluoreszenz.

Gallocyanin $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Paste oder Kristallpulver. In Wasser schwer löslich, ebenso in Weingeist und Eisessig. Lösungen blauviolett. Leicht löslich in Alkalien zu rötlichvioletter Lösung; daraus durch Säuren fällbar. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blau, beim Verdünnen rot. Mit Eisen, Tonerde, Chromoxyd violette Lacke.

Toluylenrot (Neutralrot)

$$C_{15}H_{16}N_4 + 4\,H_2O = NH_2 . CH_3 . C_6H_2 . N_2 . C_6H_3 . N(CH_3)_2.$$

Orangerote Kristalle, die bei 150° wasserfrei und blutrot werden.

Das rosarote Hydrochlorid wird durch Salzsäure himmelblau, durch konzentrierte Schwefelsäure grün, dann beim Verdünnen über Blau und Violett rot.

Aus der Lösung fällt Ammoniak orangefarbene Flocken, die in Aether mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz löslich sind.

Tolusafranin $C_{21}H_{21}N_4Cl$. Feine, rötlichbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Weingeist. Die rotgelbe Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure blau, durch konzentrierte Schwefelsäure grün.

Indazin (Dimethylpseudomauvein) $C_{26}H_{25}N_4Cl$. Blauviolett (im Handelspräparat von einem grünblauen Farbstoff begleitet). Die Base (Smp. 218°) rot, wasserlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure grün.

Phenylrosindulin $C_{28}H_{20}N_3Cl$. In Wasser schwer mit roter Farbe löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure grün. Smp. der freien Base 235°.

Indulin (Indamin) $C_{30}H_{23}N_5$. Die Base löst sich in Benzol mit roter Farbe; die Salze sind blauviolett. Die wäßrige Lösung des Hydrochlorids ist durch Salzsäure fällbar.

Fluorindine. Schwer lösliche, teilweise unzersetzt sublimierbare Farbstoffe, deren Lösung orange- bis violettrot ist; die der Salze grünblau, vielfach mit ziegelroter Fluoreszenz.

Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

Chinolinrot $C_{26}H_{19}N_2Cl = C_6H_5(C_9H_6N.CH_2)C:C_9H_6N.Cl$. Quadratische Blättchen oder Prismen. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. In konzentrierter Schwefelsäure farblos löslich; beim Verdünnen tritt Rotfärbung ein, die zunächst beim Umrühren wieder verschwindet, bei genügender Verdünnung bestehen bleibt.

Färbt Seide eosinrot mit starker Fluoreszenz.

Chinolingelb (Chinophthalon)

$$C_{18}H_{11}NO_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>CH.C_9H_6N.$$

Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Smp. 235°. Unlöslich in Wasser und Aether, gut löslich in heißem Weingeist und Eisessig.

Wird durch Zinn und Alkali nicht entfärbt.

Färbt Wolle und Seide gelb.

Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$. Farblose Nadeln. Smp. 97°. Unzersetzt flüchtig. In Wasser schwer, in Weingeist und Benzol leicht löslich, in Aether mit blauer Fluoreszenz. Die einsäurigen Salze sind gelbe Farbstoffe, die Seide und Wolle gelb färben.

Chrysanilin (als Hydrochlorid oder Nitrat Phosphin) $C_{19}H_{15}N_3$. Sternförmig gruppierte goldgelbe Nadeln (aus Benzol mit Kristallbenzol). Smp. über 200°. Teilweise unzersetzt destillierbar.

Die Lösungen der Salze geben mit Alkalien einen gelben, flockigen Niederschlag, der in Aether gelb mit grüner Fluoreszenz löslich ist.

Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle orangestichig gelb.

Schwefelfarbstoffe.

Alle Schwefelfarbstoffe enthalten Schwefel, lösen sich meist in einer Lösung von Schwefelnatrium und werden daraus durch Säuren und längeres Durchleiten von Luft gefällt. Sie färben aus ihrer Lösung in Schwefelnatrium Baumwolle direkt an. Manche Farbstoffe dieser Gruppe sind Küpenfarbstoffe [1]).

[1]) Küpenfarbstoffe färben aus alkalischer reduzierter Lösung des Farbstoffs (Küpe), indem sie sich durch Oxydation auf der Faser zurückbilden.

Cachou de Laval. Dunkle poröse Masse, die durch Luft und Feuchtigkeit verändert wird. Die in der Kälte bereitete wäßrige Lösung scheidet beim Kochen Farbstoff ab.

In Natronlauge mit grünstichiger, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelbbrauner Farbe löslich.

Färbt ungebeizte Baumwolle braun.

Schwefelschwarz (Dinitrophenolschwarz). Ein von H. Vetter[1]) aus 1 Mol. 1,2,4-Dinitrophenol, 2 Mol. Na_2S_3 und $^1/_2$ Mol. S gewonnener Farbstoff hat folgende Eigenschaften: Bräunlichschwarz, amorph, unlöslich in Wasser, Weingeist u. dgl., ebenso in Sodalösung, Ammoniak und Salzsäure. Löst sich in Schwefelnatrium mit blaugrüner, in konzentrierter Natronlauge (nur wenig) mit grünblauer, in konzentrierter Schwefelsäure (nur wenig) mit braunvioletter Farbe.

Die 2%ige Ausfärbung auf Baumwolle lieferte ein mittleres bläuliches Grau, die 10%ige einen grünlichschwarzen Ton.

Echtschwarz B. Schwarzblaue, in Wasser, Weingeist und kalter Natronlauge unlösliche Paste. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht allmählich eine violette Lösung. Wird von konzentrierter Schwefelsäure schwer zu schmutziggrüner Lösung aufgenommen.

Färbt Baumwolle aus alkalischem Bade echt schwarz; Oxydationsmittel (Chlorkalk, Bichromat, Permanganat) führen in Echtbraun über.

Echtschwarz BS. Blauschwarze, in Wasser und Weingeist mit blauvioletter Farbe lösliche Paste. Wird aus wäßriger Lösung durch Säure gefällt. Der trockene Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutziggrüner Farbe.

Färbt Baumwolle und Seide direkt echt tiefschwarz.

Immedialschwarz V extra (C). Dunkelgraues Pulver. In Wasser mit grünlicher Farbe löslich, in Weingeist und Xylol unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure blaue Lösung, die ihre Farbe beim Erwärmen nicht ändert; diese Lösung färbt Wasser blauviolett. Salpetersäure bewirkt beim Erwärmen Zersetzung unter Bildung einer bräunlichen Lösung.

Natronlauge löst schon in der Kälte mit blauer Farbe.

Färbt mit Schwefelnatrium unter Zusatz von Glaubersalz und Soda gelöst Baumwolle schwarz.

Immedialgelb D (C). Braungelbes, in verdünnten Alkalien lösliches Pulver.

Färbt Baumwolle gelb.

---

[1]) H. Vetter, Ueber Schwefelfarbstoffe aus 1,2,4-Dinitrophenol (Diss. Dresden 1910).

Immedialgrün GG extra (C). Grünliches Pulver. Schwer in Wasser mit grüner Farbe, kaum in Weingeist mit schwach grüner Farbe löslich, in Xylol praktisch unlöslich. Die grünblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen reiner blau und färbt dann Wasser blau. Mit Salpetersäure tritt beim Erwärmen Zersetzung ein, die Flüssigkeit wird erst intensiv violett, dann rubinrot. Kalte Natronlauge löst nicht; beim Erwärmen findet Lösung mit blauer Farbe statt.

Färbt aus alkalischer Schwefelnatrium enthaltender Lösung echt blaugrün bis rein gelbgrün.

Immedialindon R konz. (C). Blaugraues Pulver. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Xylol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit reinblauer Farbe, die auch beim Erwärmen unverändert bleibt; die Lösung färbt dann Wasser blauviolett. Salpetersäure zersetzt den Farbstoff in der Hitze; es entsteht eine bräunlich-rötliche Flüssigkeit.

Natronlauge bewirkt in der Hitze blauviolette Lösung.

Baumwolle wird bei Gegenwart von Schwefelnatrium, Glaubersalz und Soda indigblau gefärbt.

Immedialblau C (C). Hellgraues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver, unlöslich in Weingeist und Xylol. Die reinblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ändert die Farbe beim Erhitzen nicht und färbt dann Wasser blau mit rotem Ton. Erhitzen mit Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Entstehung einer bräunlichrötlichen Lösung. Löst sich in Natronlauge beim Erwärmen zu blaugrüner Flüssigkeit.

Färbt Baumwolle im Schwefelnatriumbad (mit Zusatz von Glaubersalz und Soda) reinblau.

Hydronblau R (C). Dunkelblaues Pulver. Unlöslich in Wasser, Weingeist und Xylol. Die blaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bleibt beim Erwärmen unverändert und gibt dann mit Wasser blaue Flüssigkeit. Löst sich in Natronlauge beim Erwärmen mit blauer Farbe.

Färbt aus der (gelben) Hydrosulfitküpe Baumwolle blau.

Indigo und Verwandte[1]).

Indigo. Kann aus vielen Pflanzen gewonnen werden, so aus Indigofera-Arten, Waid (*Isatis tinctoria*) und anderen, in denen das Glykosid Indikan enthalten ist.

[1]) Farbstoffe mit der Gruppe (Chromophor) $^{CO}>C:C<^{CO}$ können als „indigoid“ bezeichnet werden.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} CO\ \ CO \\ C : C \\ NH \qquad NH \end{matrix} = C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C : C{<}{}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4.$$

Dunkelblaues, purpurrot schimmerndes Pulver, das durch Druck kupferfarben und metallglänzend wird oder purpurfarbene, rhombische, stark dichroitische Kristalle. Smp. (im geschlossenen Rohr) bei 390 bis 392° unter Zersetzung. Sublimiert im Vakuum unzersetzt (bei gewöhnlichem Druck teilweise zersetzt).

Unlöslich in Wasser und Weingeist (auch siedender löst nur Spuren), Säuren und Alkalien. In kalter konzentrierter Schwefelsäure zunächst unzersetzt mit gelbgrüner Farbe löslich; dann tritt allmählich in der Kälte, rascher beim Erhitzen Blaufärbung unter Bildung der Sulfosäure ein.

Löslich in Chloroform (die Lösung zeigt Absorptionsspektrum zwischen D und d), ferner in Amylalkohol, Terpentinöl, Phenol, Anilin (aus letzteren beiden gut zu kristallisieren), Nitrobenzol.

Gibt mit Aetzkali destilliert Anilin.

Wird durch Oxydations- und Reduktionsmittel entfärbt; erstere (Salpetersäure oder Chlorkalk) führen meist in Isatin, letztere (Ferrosulfat oder Glykose oder Zinnchlorür, alle bei Gegenwart von Alkali) in Indigweiß über.

Trennung des natürlichen Indigo von seinen Begleitstoffen.

Man entfernt durch Auskochen mit Schwefelsäure den Indigoleim, durch Auskochen mit Kalilauge das Indigobraun; durch Weingeist kann dann das Indigorubin extrahiert werden.

Indirubin (Indigpurpurin, Indigrot)

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C : C{<}{}^{C_6H_4}_{CO}{>}NH.$$

Schwach metallglänzende, braune Nädelchen. Sublimierbar. In Weingeist und Chloroform mit purpurvioletter Farbe löslich, leichter in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure führt in Indigorubinsulfosäure über. Gibt durch Oxydation in alkalischer Lösung Isatin, ebenso mit konzentrierter Salpetersäure, nicht mit Chromsäure. Durch Reduktionsmittel entsteht zunächst farbloses, alkalilösliches Leukoindirubin, dann Indoxyl. Dieses liefert bei der Oxydation nicht wieder Indirubin, sondern Indigo.

Indigmonosulfosäure (Phönizinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure) $C_{16}H_{10}O_5N_2S = C_{16}H_9N_2O_2 . SO_3H$. Flocken, löslich mit blauer Farbe in Wasser und Weingeist, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Indigdisulfosäure $C_{16}H_{10}N_2O_8S_2 = C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. Amorphe, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Masse. Das Kaliumsalz (Indigkarmin) ist in Wasser ebenfalls mit blauer Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Salze gefällt.

7,7'-Dimethylindigo

$C_{18}H_{14}N_2O_2 =$ [Strukturformel: CO CO / C : C / CH_3 NH NH CH_3].

Im Indigo MLBT.

Dunkelviolette Nadeln mit Kupferreflex (aus Nitrobenzol oder Phenol), feine kupferrote Prismen (aus heißem Anilin). In Weingeist schwer zu tiefblauer Flüssigkeit löslich. In Xylol mit violettblauer Farbe löslich. Die Lösung zeigt in entsprechender Verdünnung einen verhältnismäßig scharfen Streifen mit einem nach rechts verzogenen Schatten, der bei stärkerer Verdünnung mit Xylol verschwindet. Absorptionsstreifen der verdünnten Lösung $\lambda = 603{,}8$ (E. Grandmougin)[1].

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt erst grün, dann blau. Färbt Baumwolle aus der Küpe grünlicher als Indigo.

6,6'-Dichlorindigo

$C_{16}H_8O_2N_2Cl_2 =$ [Strukturformel: Cl — CO CO — / C : C / NH NH — Cl].

Veilchenblaues Pulver oder (aus Anilin) mikrokristallinische Nadeln. Verbrennt auf dem Platinblech erhitzt bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Vakuum etwas sublimierbar. Die Lösung in heißem Nitrobenzol erscheint blauviolett, die in heißem Anilin rotviolett. Dichlorindigo löst sich in Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen tief dunkelgrün und läßt nach dem Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit den Farbstoff in violetten Flocken fallen[2].

6,6'-Dibromindigo $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$. Farbstoff der Purpurschnecke mit rotvioletter Nuance. Unlöslich in den üblichen nieder siedenden Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in siedendem Pyridin mit rotvioletter Farbe, leichter in siedendem Nitrobenzol, noch leichter in siedendem Chinolin. Die Lösungen sind in dünneren Schichten blauviolett bis blau, in dickeren rotviolett durchscheinend.

Konzentrierte Schwefelsäure löst bei sehr gelindem Erwärmen mit braunstichig rotvioletter Nuance, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad in ein trübes Grün umschlägt; beim Eingießen in Wasser scheidet sich der unveränderte Farbstoff in rotvioletten Flocken ab[3].

---

[1]) E. Grandmougin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 4218.

[2]) Fr. Sachs u. E. Sichel, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **37** (1904) 1866.

[3]) Dieselben, l. c. S. 1868; P. Friedländer, ebenda **42** (1909) 768; Absorptionsspektrum siehe J. M. Eder, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 768.

Schwefelsäurechlorhydrin löst in der Kälte mit charakteristischer, rein kirschroter Nuance; beim Erwärmen tritt Farbenumschlag nach Blau ein unter Bildung einer schwer löslichen Sulfosäure.

Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine schwach gelb gefärbte Küpe, aus der Baumwolle echt rotstichig violett gefärbt wird.

5,7,5′,7′-Tetrabromindigo (Dianthrenblau 2B [J], Bromindigo FB [By], Brillantindigo 4B,B, Indigo MLB/4B [M], Cibablau 2B [J] und andere)

$C_{16}H_6B_4N_2O_2$ = Br, CO CO, Br; C : C; Br NH, NH Br.

Kupferglänzende Kristalle (aus siedendem Nitrobenzol), im Handel als blaues Pulver; löst sich in höher siedenden Lösungsmitteln wie Xylol, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Anilin u. dgl. in der Hitze mit blauer Farbe. Absorptionsspektrum in Xylol $\lambda = 611,7$.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau und bleibt es auch beim Erhitzen; gießt man dann in Wasser, so wird der Farbstoff unverändert abgeschieden.

Wird in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure zu 5,7-Dibromisatin oxydiert (E. Grandmougin)[1].

4,5,7,5′,7′-Pentabromindigo $C_{16}H_5Br_5N_2O_2$. Neben Tetrabromindigo im Cibablau G (S), Indigo K2B (K), Indigo MLB/5B.

Feine mikroskopische Nadeln, zerrieben dunkelblaues Pulver. Unlöslich in Weingeist und Aether, wenig löslich in Chloroform, besser und zwar tiefblau mit rotem Dichroismus in siedendem Nitrobenzol, Toluol oder Xylol. In letzterem viel leichter löslich als der Tetrabromindigo (Trennung).

Die konzentrierte Lösung in Xylol zeigt einen symmetrischen Doppelstreifen mit einem Schatten rechts, bei passender Verdünnung einen scharfen Absorptionsstreifen mit $\lambda = 615,0$.

In der blaugrünen Lösung des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure tritt durch Verdünnen mit Wasser Fällung ein.

Reduktion mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung ergibt gelbe Küpe, aus der Baumwolle in goldgelben Tönen angefärbt wird. Beim Vergrünen entsteht ein leuchtendes grünstichiges Blau (E. Grandmougin)[2].

---

[1] E. Grandmougin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **42** (1909) 4408.
[2] E. Grandmougin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 938.

4,5,7,4',5',7'-Hexabromindigo

$C_{16}H_4Br_6N_2O_2 =$ [Strukturformel: zwei Benzolringe mit je drei Br, verbunden über CO CO / C : C / NH NH]

Im Indigo MLB/6B und Indigo KG (K).

Kupferige, dunkelblaue Nadeln, zu blauem Pulver verreibbar. Unlöslich in Weingeist und Aether, löslicher in Chloroform, ziemlich in siedendem Xylol und sehr erheblich in siedendem Nitrobenzol löslich.

Die Lösung in Xylol zeigt ein Absorptionsspektrum mit $\lambda = 616{,}2$. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Wasser Fällung.

Die mit Natriumhydrosulfit und Alkali reduzierte Lösung färbt die Faser goldgelb; bei der Vergrünung entsteht ein sehr grünstichiges lebhaftes Blau (E. Grandmougin)[1]).

Ciba-Heliotrop B (J) (Tetrabromindirubin) $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$ siehe S. 861.

Thioindigo $C_{16}H_8S_2O_2 =$ [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden über CO CO / C : C / S S]. Braunrote Nadeln (durch Sublimation). Smp. oberhalb 280°; sublimiert schon unter dieser Temperatur; fast ohne Zersetzung destillierbar. Dampf orangerot. Löst sich in den Lösungsmitteln des Indigos leichter als dieser und zwar mit blaustichig roter Farbe. Die Lösungen, namentlich die in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, zeigen eine intensiv gelbrote Fluoreszenz und charakteristischen, nach Gelb zu scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen im Grün.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte und Wärme mit intensiv blauer Farbe unverändert; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Farbstoff wieder in roten Flocken aus.

Von rauchender Schwefelsäure wird der Thioindigo in wasserlösliche rote Sulfosäuren übergeführt.

Wird durch Oxydationsmittel schwerer angegriffen als Indigo. Alkalische Reduktionsmittel, wie Hydrosulfit, Schwefelnatrium oder Zinkstaub und Alkali, führen den Thioindigo in ein schwach gelb gefärbtes alkalilösliches Leukoderivat über, dessen alkalische Lösung sich an der Luft mit einer roten „Blume" bedeckt und aus der sich Textilfasern echt rot färben lassen (P. Friedländer)[2]).

---

[1]) E. Grandmougin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** (1910) 939.
[2]) P. Friedländer, Ann. Chem. **351** (1907) 411.

Acenaphthen-thionaphthenindigo (Cibascharlach G [J], Thioindigoscharlach 2G [K], Helindonechtscharlach C [M])

$$C_{20}H_{10}SO_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{S}{>}C:C{<}{}^{CO}_{C_{10}H_{16}}.$$

Leuchtend orangegelbe Nädelchen (im Handel als gelbrotes Pulver) mit ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie Thioindigo. Die Benzollösung fluoresziert bräunlichgelb. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grasgrün.

Brom gibt ein grünes Additionsprodukt.

Das durch Fällen der konzentriert-schwefelsauren Lösung mit Wasser erhältliche, leicht küpbare Produkt gibt mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung eine intensiv rotstichig violette Küpe. Beim Ansäuern derselben wird ein farbloser Niederschlag gefällt, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst (A. Grob)[1].

Helindonrot B (M) (Dichlor-bis-thionaphthenindigo)

$$C_{16}H_6O_2S_2Cl_2 = \overset{C_6H_3}{\underset{Cl-}{|}}{<}{}^{CO}_{S}{>}C:C{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_3Cl$$

siehe S. 861.

Ciba-Bordeaux B (J) (5,5')Dibrom-bis-thionaphthenindigo

$$C_{16}H_6Br_2S_2O_2 = \overset{C_6H_3}{\underset{Br-}{|}}{<}{}^{CO}_{S}{>}C:C{<}{}^{CO}_{S}{>}C_6H_3Br$$

siehe S. 861.

Ciba-Violett 3B. Bromierter Thionaphtenindolindigo siehe S. 861.

Farbstoffe aus Pflanzen- und Tierreich[2]).

Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$. In der Alkannawurzel (von *Anchusa tinctoria*). Braunrote, metallisch glänzende Masse. Erweicht unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich mit roter Farbe in Weingeist u. dgl., auch in Oelen. Alkalien lösen mit blauer Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure mit amethystroter Farbe löslich. Die weingeistige Lösung gibt keine Fällung mit Bleiacetat, dagegen eine graublaue mit Bleiessig, ferner eine karmoisinrote mit Zinnchlorür und eine blaßrote mit Quecksilberchlorid.

Bixin $C_{28}H_{34}O_5$ oder $C_{29}H_{34}O_5$. Im Orlean (von *Bixa Orellana*). Dunkelrote, glänzende, mikroskopisch kleine Blättchen. Smp. 189°; 191,5° bei langsamem Erhitzen. Nicht in Wasser löslich, schwer in kaltem Weingeist und Aether, leichter in siedendem Weingeist, Chloroform und Pyridin. Schwache Säure.

---

[1]) A. Grob, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **41** (1908) 3333.

[2]) Mit Ausnahme des S. 883 beschriebenen Indigo.

Die alkalische Lösung wird durch Natriumamalgam entfärbt.

Reaktion: In konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; die Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen schmutzig-dunkelgrünen Niederschlag.

Nachweis in Fetten.

Man schüttelt ca. 50—100 g Fett unter Erwärmen mit ca. 60%igem Weingeist; dessen Verdunstungsrückstand gibt die Reaktion mit Schwefelsäure (siehe oben).

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5 = C_{16}H_{10}(OH)_4O$. Im Fernambukholz (von *Caesalpinia brasiliensis* und *echinata*) und Sappanholz (von *Caesalpinia Sappan*).

Kristallisiert aus Wasser je nach der Konzentration in bernsteingelben Kristallen mit $1 H_2O$ oder in farblosen Nadeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$.

Löslich in Wasser, Weingeist und Aether. In Alkalien zu karminroter Lösung löslich, die sich mit Zinkstaub entfärbt; an der Luft wird die Färbung rasch wieder hergestellt. Geschmack süßlich, später bitterlich.

Aus der wäßrigen Lösung fällt Bleiacetat farblose, allmählich rot werdende Nadeln der Verbindung $C_6H_{12}PbO_5 + H_2O$.

Chlor- und Bromwasser scheiden aus der wäßrigen Lösung amorphe Niederschläge von Dihalogensubstitutionsderivaten ab.

Die trockene Destillation liefert Resorzin, Einwirkung konzentrierter Salpetersäure Styphninsäure (siehe S. 484).

Fixiert sich auf der Faser nur in Form von Lacken, auf Alaunbeize mit roter Farbe, auf mit Kaliumbichromat gefärbter Wolle mit brauner.

Carminsäure (Carmin, Carminrot, Methyl-Dioxy-α-Naphthochinonhydrat) $C_{22}H_{22}O_{13}$.

Aus Cochenille.

Kleine rote Prismen oder purpurbraune, zerrieben rote Masse; zersetzt sich über 136° und verkohlt bei 205°. Leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether löslich. Schwache Säure.

Die wäßrige Lösung wird durch Alkalien purpurrot; mit Kalk- und Barytwasser entstehen purpurfarbige, mit Schwermetallsalzen (auch Aluminiumsulfat und Ammoniak) rote Niederschläge.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

Naszierender Wasserstoff entfärbt; die Färbung kehrt an der Luft zurück.

Schüttelt man die wäßrige Lösung mit Tierkohle, so geht diese, unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung, in eine gelatinöse Masse über.

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, neben Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$ im Safflor (von *Carthamus tinctorius*). Dunkelrotes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Aether, leichter in Weingeist, leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, in letzteren mit tief gelbroter Farbe. Auch in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot löslich. Wasser fällt daraus nicht. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bleiacetat dunkelrotbraunen, mit Eisenchlorid braunroten, mit Quecksilberchlorid roten Niederschlag.

Fixiert sich aus wäßriger oder minimal alkalischer Lösung auf Baumwolle und kann davon mit 5%oiger Sodalösung herausgelöst werden.

Chlorophyll (der grüne Farbstoff der Blätter). Ein Gemisch eines blaugrünen und eines gelbgrünen Farbstoffs.

Das reine Chlorophyll ist ein blaustichig-schwarzes, glänzendes Pulver mit starkem, fast metallischem Reflex. Smp. etwas unter 100°. Leicht löslich in absolutem Alkohol mit blaustichig-grüner Farbe, etwas schwerer in 95%oigem Weingeist, sowie in Methylalkohol, schwer in 90%oigem Holzgeist, leicht in Aether zu blaugrüner, stark fluoreszierender Flüssigkeit löslich. Schwer löslich in Petroläther, leicht, wenn man ein wenig Aethyl- oder Methylalkohol zusetzt. Auch in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Magnesiumhaltig. Durch Säuren tritt ein Umschlag in Olivbraun ein unter Herauslösung des Magnesiums. Setzt man Oxalsäure zur weingeistigen Lösung, so wird die Färbung kurze Zeit olivgrün, dann fallen zunächst olivgrüne Flocken aus.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich diese rotbraun unter Entstehung von Oeltropfen.

Nachweis neben anderen Substanzen.

Wird am besten spektralanalytisch erbracht. Die genügend verdünnte weingeistige Lösung zeigt mehrere Absorptionsstreifen: I. Breiter und dunkler Streifen im Rot zwischen den Fraunhoferschen Linien B und C. II. Schwacher und schmaler Streifen im Orange zwischen C und D. III. Gleichfalls schwach und schmal zwischen D und E und unmittelbar hinter D. IV. Schwächer und schmaler als III zwischen D und E unmittelbar vor E im Grün. Die rechte Seite des Spektrums ist verdunkelt.

Charakteristisch ist vor allem der Streifen I.

Curcumin $C_{21}H_{20}O_6$. Im Curcumarhizom (von *Curcuma longa* und anderen).

Rotgelbe Prismen. Smp. 183°. Nicht löslich in Wasser, schwer (1 : 2000) in Benzol, leichter in Weingeist und Aether zu gelben, grünlich fluoreszierenden Flüssigkeiten. Löst sich in Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien mit rotbrauner Farbe.

In einer weingeistigen Curcuminlösung bewirken Kalk und Barytsalze rotbraunen, Bleiacetat feurigroten Niederschlag.

Curcumin läßt mit Borsäurelösung zusammen eingedampft einen rotbraunen Rückstand, der durch Alkalien blaugrün wird.

Eine weingeistige Curcuminlösung, die man mit verdünnter Schwefelsäure und Borsäure kocht, wird rot und gibt beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser einen roten, metallisch grün glänzenden Niederschlag von Rosocyanin.

Nachweis neben anderen Substanzen.

Man zieht mit Chloroform oder Aether aus und läßt den Auszug auf einem Filtrierpapier verdunsten, das mit Borsäure nebst ein wenig Phosphorsäure imprägniert ist. Es tritt rotbraune Färbung ein, die in Blaugrün oder Grünschwarz umschlägt, wenn man nach dem Trocknen das Papier mit Ammoniak behandelt.

Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10} + 3\,H_2O$. Hauptsächlich an Magnesium gebunden im Piuri (Purree) oder Indischgelb.

Glänzende, strohgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heißem, leicht in Weingeist.

Einbasische Säure, deren Magnesium- und Bleisalze schwer löslich sind. Die Lösung der Alkalisalze wird durch überschüssiges Alkali gefällt.

Wird durch verdünnte Schwefelsäure bei 140° in Euxanthon und Glykuronsäure (siehe S. 387) gespalten:

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{19}H_{16}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Glykuronsäure}}{C_6H_{10}O_7} + \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{13}H_8O_4}$$

Euxanthon (Dioxydiphenylenketonoxyd) $C_{13}H_8O_4 = CO\begin{matrix}<C_6H_3(OH)> \\ <C_6H_3(OH)>\end{matrix}O$. Blaßgelbe Nadeln oder Blätter. Smp. 236—237°. Sublimierbar. Nicht in Wasser löslich, schwer in Aether, leicht in siedendem Weingeist und in Kalilauge.

Liefert bei der Kalischmelze neben Euxanthonsäure Hydrochinon und Resorzin.

Anthocyane sind die blauen, violetten und roten Farbstoffe der Blüten, vieler Früchte und mancher Blätter; sie sind in Wasser oder verdünntem Weingeist löslich, in Aether unlöslich und glykosidischer Natur.

Eigenschaften verschiedener Anthocyane nach Willstätter und Everest[1]).

Anthocyane von Kornblume, Rose, Lathyrus. In saurer Lösung rot, mit Soda blau, von Bleiacetat blau gefällt; der Farbstoff isomerisiert sich leicht zu einer farblosen Modifikation.

Anthocyan von Radieschen. In saurer Lösung gelblichrot, mit Soda blau, mit Bleiacetat rote Fällung.

Anthocyane von Mohn, von Pelargonium. In saurer Lösung gelbrot (Pelargonie) und blaurot (Mohn); mit Soda violett; durch Isomerisation entfärbt.

Anthocyane der Nelke, der Aster. In saurer Lösung rot, mit Soda in dicker Schicht rot, in dünner blaugrün (Nelke) oder rotviolett bis rotbraun (Aster).

Anthocyane der roten Rübe (sowie der Melde). In saurer Lösung violett, mit Soda rot, Bleisalz rot.

Anthocyane der Weintraube, Heidelbeere, von Feldrittersporn[2]). In saurer Lösung rot, mit Soda blau, Bleisalz blau, der Farbstoff entfärbt sich weniger leicht und nicht.

Reaktion der Anthocyane (Anthocyanidinreaktion)[3]) nach Willstätter und Everest[4]).

Man verreibt etwa ½—2 g des frischen Pflanzenmaterials mit dem Fünf- bis Zehnfachen von Seesand und mit einigen Kubikzentimetern 5—7%iger Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol, und filtriert, nachdem man zur Erleichterung des Filtrierens etwas Talk hinzugesetzt hat, an der Pumpe auf einer kleinen Nutsche. Man schüttelt mit Amylalkohol aus, der von dem unzersetzten Farbstoff nichts aufnimmt[5]). Die sauere Lösung wird vom Amylalkohol abgetrennt und dieser noch mit Wasser oder Natriumacetatlösung gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten werden im siedenden Wasserbad ½—¾ Stunde erhitzt und aufs neue mit Amylalkohol durchgeschüttelt, der jetzt das Anthocyanidin aufnimmt. Die bei einer

---

[1]) Willstätter und Everest, Ann. Chem. **401** (1913), 196.

[2]) Mit getrockneten Blüten untersucht.

[3]) Anthocyanidine sind die Aglykone (siehe S. 800 Anm. 1) der Anthocyane.

[4]) Willstätter und Everest l. c. 205.

[5]) Etwaige Emulsionen beseitigt man, indem man die Mischung durch ein feuchtes Filter gießt und das darauf Zurückbleibende durch ein zweites trockenes Filter laufen läßt.

Anzahl von Anthocyanen mit dieser Reaktion erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

	Pflanzenstoff	Farbe des angesäuerten Extraktes	Farbe desselben nach Zusatz von Soda	Farbe der amylalkoholisch. Schicht nach der Hydrolyse
Blüte	Rittersporn	violettstichig rot	blau	rotviolett
„	Rose	rot	„ [1])	violettrot
„	Stockrose	dunkelrot	„	rotviolett
„	Päonie	hellrot	„	tief violettrot
„	Salbei (S. fulgens)	gelbrot	blauviolett	rot
„	Mohn	braunrot	tiefviolett	tiefrot, violett tingierend
„	Pelargonie	gelbrot	violett	rot
Frucht	Kirsche	hellrot	„	rotviolett
„	Himbeere	„	blau	violettstichig rot
„	Erdbeere	„	„	„
„	Heidelbeere	rot	„	violettrot
„	Weintraube	violettstichig rot	„	rotviolett
„	Apfel (Schale)	rot	blauviolett	violettrot
Blätter	Blutbuche	„	„	dunkel rotviolett
„	Haselnuß	„	—	violettstichig dunkelrot
„	Melde	violett	rot	zerstört, gelbbraun
Wurzel	Radieschen	gelbrot	blau	rot, etwas violettstichig

Gallenfarbstoffe. In der Galle kommen als wichtigste Farbstoffe Bilirubin und Biliverdin vor.

Bilirubin $C_{32}H_{36}N_4O_6$. Gelbrotes Pulver oder monokline Kristalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether, besser in Chloroform und Benzol. Schwache Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die der Erdalkalien unlöslich. Die Lösung in Alkalien färbt die Haut gelb.

Geht durch Oxydationsmittel, langsam schon durch Luft in anders gefärbte Oxydationsprodukte über, deren markantestes das Biliverdin (siehe unten) ist. Die Lösungen werden deshalb durch Oxydationsmittel (Königswasser, Jodtinktur, Salpetersäure, die Spuren salpetriger Säure enthält) intensiv grün.

Versetzt man die bilirubinhaltige Flüssigkeit mit dem gleichen Volum 30%iger Essigsäure, dann tropfenweise mit Diazobenzolsulfosäure[2]),

---

[1]) Grün, wenn die Blüte Anthoxanthin enthält; ebenso bei Päonie u. a.

[2]) Die Lösung von 1 g Sulfanilsäure in ca. 500 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure wird mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 g Natriumnitrit versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Frisch zu verwenden.

so tritt Dunkelfärbung und beim Kochen oder Zusatz von viel Essigsäure Violettfärbung ein (Ehrlich)[1].

Biliverdin $C_{32}H_{36}N_4O_8$. Dunkelgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Löslich mit grüner Farbe in Weingeist und Eisessig, mit braungrüner in Alkalien. Erdalkalisalze unlöslich.

Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn.

Harn, der Gallenfarbstoff enthält, ist gelblichbraun oder grünlichgelb gefärbt, ebenso und noch stärker der Schaum.

Zum Nachweis können die oben aufgeführten Reaktionen des Bilirubins dienen.

1. Als Oxydationsmittel wendet man vielfach konzentrierte Salpetersäure an, die auf 100 ccm ein bis zwei Tropfen rauchende Salpetersäure enthält. Man schichtet den Harn auf diese Säure. Es entsteht dann an der Grenzzone ein grüner (allein für Gallenfarbstoff charakteristischer) Ring, dem nach unten ein blauer, violetter, roter und gelber Ring folgen (Gmelinsche Reaktion)[2]. Eine Anreicherung des Gallenfarbstoffs findet auf Filtrierpapier statt, wenn man den Harn durch dieses filtriert. Ein Tropfen obiger Salpetersäure auf das Papier gebracht, zeigt dann ebensolche Ringe, deren äußerster grün ist (Rosenbachsche Modifikation)[3].

Als Oxydationsmittel kann man auch 1%ige weingeistige Jodlösung anwenden, die auf Gallenfarbstoffharn geschichtet grüne Zone hervorruft (Rosin)[4]. Grünfärbung tritt auch mit dem Reagens von Hammarsten[5]) ein: Ein Gemisch von 1 ccm Salpetersäure und 19 ccm Salzsäure mischt man, nachdem es durch Stehen gelb geworden, mit der vierfachen Menge Weingeist. Einige Kubikzentimeter des Reagens versetzt man mit einigen Tropfen Harn.

2. Die Reaktion von Ehrlich kann direkt mit dem Harn angestellt werden.

3. Bei Harnen, die wenig Gallenfarbstoff enthalten, nimmt man eine Anreicherung von Farbstoff vor, indem man sie entweder aus saurer Lösung mit Chloroform ausschüttelt oder aus alkalischer mit

---

[1]) Ehrlich, Zentralbl. f. klin. Medizin [4] (1883) 721.

[2]) F. Tiedemann u. L. Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen. Leipzig u. Heidelberg **1** (1826) 80.

[3]) Rosenbach, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. **1876**, 5.

[4]) Rosin, Berl. klin. Wochenschr. **1893**, 106.

[5]) Hammarsten, Lehrbuch d. physiol. Chem. (6. Aufl. 1907, Wiesbaden bei J. F. Bergmann) S. 652.

Chlorcalcium oder Chlorbarium fällt. Aus diesen Niederschlägen kann man den Farbstoff unter anderem durch Behandlung mit angesäuertem Weingeist gewinnen.

Näheres siehe in den Werken über Harnuntersuchung:

W. Autenrieth, Die Chemie des Harns (Tübingen 1911 bei J. C. P. Mohr).

Neubauer-Huppert, Analyse des Harns (11. Aufl. 1912 und 1913, Wiesbaden bei C. W. Kreidel).

C. Neuberg, Der Harn usw. (Berlin 1911 bei J. Springer).

E. Späth, Die chemische und die mikroskopische Untersuchung des Harns (6. Aufl. Leipzig 1912, bei Ambrosius Barth).

Anhang: Gallensäuren.

Glykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. Feine, weiße Nadeln. Smp. 133° (138—140°). Schwer in kaltem (1 : 300) Wasser, leichter in heißem und in Weingeist löslich. Rechtsdrehend. Geschmack bittersüß.

Einbasische Säure, deren Alkali- und Erdalkalisalze in Wasser und Weingeist löslich sind. Die wäßrige Lösung der Alkalisalze kann durch Chlornatrium ausgesalzen werden und gibt Niederschläge mit Bleiacetat, Kupfer-, Ferrisalzen und Silbernitrat. Zerfällt durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser in Glykokoll und Cholsäure.

$$\underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{26}H_{43}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Glykokoll.}}{C_2H_5NO_2}$$

Glykocholsäure gibt die Pettenkofersche Gallensäurereaktion[1]). Man versetzt ein wenig der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure oder erwärmt die Substanz vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure, so daß beide Male die Temperatur nicht über 60—70° steigt. Dann fügt man tropfenweise unter Umrühren eine 10%ige Rohrzuckerlösung hinzu. Es entsteht eine tiefrote Flüssigkeit, deren Färbung allmählich mehr blauviolett wird. Die rote Flüssigkeit zeigt zwei Absorptionsstreifen, den einen zwischen D und E neben E, den anderen bei F.

Man kann die Reaktion auch so anstellen, daß man zu 1 ccm der weingeistigen Lösung 1 Tropfen 0,1%iger Furfurollösung setzt und dann eventuell unter Abkühlen 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt.

Glykocholeinsäure $C_{26}H_{43}NO_5$. Büschel feiner Nadeln oder kürzere dicke Prismen. Smp. 175—176°. Schwerer in Wasser lös-

---

[1]) Pettenkofer, Ann. Chem. Pharm. **52** (1844) 90.

lich als Glykocholsäure. Die (fast rein bitter schmeckende) Lösung der Alkalisalze gibt außer mit Schwermetallsalzen auch Niederschläge mit Barium-, Calcium- und Magnesiumsalzen. Zerfällt durch Alkalien in Glykokoll und Choleinsäure.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$. Gruppen feiner Nadeln oder Prismen, die sich bei über 100° zersetzen. Löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, Benzol und Aceton. Geschmack überwiegend süß, wenig bitter. Rechtsdrehend.

Die Salze sind in Wasser löslich. Die Lösung der Alkalisalze gibt keine Niederschläge mit Kupfersulfat oder Bleiacetat, wird aber nicht nur durch Chlornatrium, sondern auch durch Chlorkalium-, Natrium- und Kaliumacetat ausgesalzen (Unterschiede gegenüber Glykocholsäure).

Die Lösung der Säure fällt Gelatinelösung.

Alkalien spalten in Cholsäure und Taurin (siehe S. 650).

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26}H_{45}NSO_7} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Taurin.}}{C_2H_7NSO_3}$$

Pettenkofersche Reaktion (siehe oben) positiv.

Cholsäure (Cholalsäure)

$$C_{24}H_{40}O_5 = C_{20}H_{31}(CH_2OH)_2CHOH \cdot COOH.$$

Aus verdünnter Essigsäure mit 1 Mol. Kristallwasser in rhombischen Tafeln oder Prismen, aus Weingeist mit 1 Mol. Kristallalkohol in rhombischen Tetraedern oder Oktaedern. Die Kristalle werden bald undurchsichtig. Smp. der wasser- oder alkoholfreien Säure (nach Erhitzen auf 100—120°) 197°.

Die kristallisierte Säure löst sich in 4000 Teilen kaltem und 750 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether. Rechtsdrehend. Geschmack süßlich-bitter. Die Alkalisalze sind leicht in Wasser löslich und werden daraus durch konzentrierte Alkalicarbonatlösung ausgesalzen; sie sind in Weingeist schwerer löslich. Die einigermaßen konzentrierte Lösung der Alkalisalze gibt Fällungen mit Bleiacetat und Bariumchlorid (seidenglänzende Nadeln). Pettenkofersche Reaktion (siehe oben) positiv.

Mit Jod bildet die Cholsäure eine blaue Verbindung

$$(C_{20}H_{40}O_5J)_4 \cdot KJ \cdot nH_2O$$

(Mylius)[1]. Man kann nach J. Ville[2]) die Reaktion so ausführen,

---

[1]) Mylius, Zeitschr. physiol. Chem. **11** (1887) 306.

[2]) Ville, Bull. Soc. Chim. France [4] **13** (1913) 866; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1622.

daß man zu 2 ccm einer 0,5 %igen weingeistigen Cholalsäurelösung 20 ccm einer verdünnten Jodjodkaliumlösung setzt, die durch Verdünnen von 0,5 ccm $\frac{n}{1}$-Jodlösung mit 200 ccm einer 30 %igen wäßrigen Chlornatriumlösung bereitet worden ist. Beim Umschütteln entsteht sofort ein Magma blauer Nadeln. Die Blaufärbung verschwindet beim Erwärmen.

Nachweis von Gallensäuren in tierischen Flüssigkeiten (Hammarsten).

Die neutralisierte Flüssigkeit wird mit so viel Weingeist versetzt, daß der Gehalt daran 85 Volumprozent beträgt. Man filtriert ab, zieht den Rückstand nochmals mit Weingeist aus, bringt die vereinigten Filtrate zur Trockene und zieht den Verdunstungsrückstand gründlich mit Weingeist aus. Man bringt wieder zur Trockene, nimmt mit Wasser auf und versetzt die eventuell filtrierte Flüssigkeit mit Bleiessig und Ammoniak. Den Niederschlag wäscht man, löst in siedendem Weingeist und filtriert warm. Das mit einigen Tropfen Sodalösung versetzte Filtrat bringt man zur Trockene, zieht mit absolutem Alkohol aus, filtriert und fällt mit Aether. Mit dem Niederschlag stellt man die Pettenkofersche Reaktion an.

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$. Im Blau- oder Campecheholz (von *Haematoxylon campechianum*). Kristallisiert aus Wasser mit $3\,H_2O$ in farblosen quadratischen Säulen, seltener mit $1\,H_2O$ in rhombischen Kristallen. Schmilzt im Kristallwasser bei 100—120°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Weingeist und Aether. Rechtsdrehend. Geschmack süß.

In Alkalien mit purpurner Farbe löslich, die durch Luft rasch (unter Bildung von Hämatein siehe unten) blauviolett, später braun wird.

Die wäßrige, luftfreie Lösung gibt mit Barytwasser und Bleiessig weiße, an der Luft blau werdende Niederschläge. Mit Eisenchlorid entsteht ein schwarzvioletter, mit Zinnchlorür ein rosenroter Niederschlag, mit Alaun eine rote, mit Kaliumbichromat allmählich eine schwarze, mit Ammoniumvanadat eine blauschwarze Färbung.

Alkalische Kupferlösung und Silbernitrat werden in der Kälte reduziert.

In der Kalischmelze entsteht Pyrogallol.

Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$. Oxydationsprodukt des Hämatoxylins. Dunkelgrüne, metallisch glänzende, im durchfallenden Lichte rote

Massen oder (aus Aether) rote Kristalle. Das Pulver violett. Schwer löslich auch in heißem Wasser, wie in Weingeist und Aether zu gelbbrauner Flüssigkeit. Konzentriertes Alkali löst mit blauvioletter Farbe.

Lutein. Farbstoff des Eidotters. Löslich in Aether. Der Verdampfungsrückstand des Aethers gibt mit Salpetersäure Blaufärbung. Die ätherische Lösung wird beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von salpetriger Säure entfärbt.

Luteolin (1,3,3′,4′-Oxyflavon)

```
                             H
                             C   O
                        (OH)C/ \c/ \C . C6H3(OH)2
C15H10O6 + 2 H2O =          |   |   ||              + 2 H2O.
                          HC\  /c\  /CH
                             C   CO
                             OH
```

Im Wau (von *Reseda luteola*).

Kleine, gelbe Nadeln (aus wäßrigem Weingeist). Das Kristallwasser entweicht erst bei 150° völlig. Smp. 327° (unter Zersetzung). Teilweise unzersetzt sublimierbar.

Sehr schwer in Wasser löslich, und zwar in 14000 Teilen kaltem und 5000 Teilen siedendem, in 37 Teilen Weingeist, 625 Teilen Aether. In Alkalien und deren Carbonaten mit tiefgelber Farbe löslich.

Gibt mit wenig Eisenchlorid eine grüne, mit mehr eine braune Färbung, mit Bleiacetat gelben Niederschlag.

In der Kalischmelze entstehen Phlorogluzin und Protocatechusäure. Färbt alaungebeizte Seide gelb.

Morin (Morinsäure, 1,3,2′,4′-Oxyflavon) $C_{15}H_{10}O_7 + 2\,H_2O$. Im Gelbholz (von *Morus* oder *Maclura integrifolia*) neben Maclurin.

Gelbliche, wenn ganz rein farblose Nadeln (aus Weingeist). Smp. 290°. Löslich in 4000 Teilen kaltem und 1000 Teilen siedendem Wasser. Leicht in Weingeist, schwerer in Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Wird von Alkalien, auch kohlensauren, mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Die weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid tief olivengrüne Färbung. Gießt man weingeistige Bleiacetatlösung in ebensolche des Morins, so entsteht ein gelber Niederschlag, durch Zusatz der Morinlösung zu überschüssiger heißer weingeistiger Bleiacetatlösung ein orangeroter.

Reduziert man die saure weingeistige Lösung mit Natriumamalgam, so wird die Flüssigkeit erst blau, dann grün, zuletzt unter Bildung von Phlorogluzin gelb.

In der Kalischmelze entstehen Phlorogluzin, Resorzin und Oxalsäure.

Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, alkalische Kupferlösung beim Erwärmen.

Färbt mit Chromsäure gebeizte Wolle bräunlichgelb.

Orcein $C_{28}H_{24}N_2O_7$. Der aus Orcin entstehende färbende Stoff der Orseille-(Persio- oder Lackmus-)Farbstoffe.

Braunes, kristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist mit karminroter Farbe. In Alkalien zu blauvioletter Flüssigkeit löslich, aus der durch Säuren das Orcein wieder ausgeschieden wird. Die Salze des Calciums und der Schwermetalle sind unlöslich.

In konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich.

Durch Reduktionsmittel (auch Schwefelwasserstoff) tritt Entfärbung ein.

Wird auf Wolle und Seide aus schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem Bad mit blaustichig roter Farbe aufgefärbt.

Polychroit. Der Farbstoff des Safrans (*Crocus sativus*). Gelber Körper, der in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, weniger in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die später in Violett und Braun übergeht, in konzentrierter Salpetersäure mit blauer, später gelber Farbe.

Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert zu Glykose und Crocetin, einer roten Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkalien, Weingeist und Aether löslich ist.

Santalin (Santalsäure). Im roten Sandelholz (von *Pterocarpus santalinus*). Rote, mikroskopisch kleine Prismen. Smp. 104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist mit roter, in Aether mit gelber, in Alkalien mit violetter Farbe.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen unlösliche Niederschläge, so mit Bariumchlorid einen dunkelvioletten.

In der Kalischmelze entstehen Resorzin und Essigsäure.

Weinfarbstoff (Oenolin, Oenocyanin). Farbstoff der roten Trauben.

Dunkle, in dünner Schicht indigblaue Masse. Nicht in reinem Wasser, doch in gerbsäure- und weinsäurehaltigem löslich.

Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ siehe S. 30.

Achtundzwanzigster Abschnitt.

Eiweißstoffe[1]).

Teils amorphe, teils (zu geringerem Teil) kristallisierende Substanzen von hohem Molekulargewicht, die außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff meistens (von den Protaminen abgesehen) auch Schwefel und in einzelnen Gruppen auch Phosphor enthalten.

Die unveränderten Eiweißstoffe sind in den meisten nicht wäßrigen Lösungsmitteln, ganz besonders in Aether, Chloroform, Kohlenwasserstoffen unlöslich, einzelne lösen sich in Weingeist, auch in Wasser ist nur ein Teil löslich. Von den in Wasser Unlöslichen löst sich ein Teil in verdünnten Salzlösungen, andere erst, eventuell unter Zersetzung, in Alkalien.

I. In Wasser löslich: Serumalbumin, Pflanzenalbumine, Hämoglobin, Albumosen (zum Teil), Peptone.

II. In Wasser nicht oder schwer löslich:

a) In Wasser leicht löslich nach Zusatz geringer Mengen von Säuren oder Alkalien: Acidalbumine und Alkalialbuminate.

b) In heißem Wasser löslich, beim Erkalten gelatinierend: Leim.

c) Löslich in verdünnten Salzlösungen: Globuline.

d) Unlöslich in Salzlösungen, löslich in schwachen Säuren oder Basen und in verdünntem Weingeist: Gliadin.

e) Löslich in Alkalien (ohne Zersetzung): Nucleoalbumine wie Casein.

f) In verdünnten Alkalien nicht, in konzentrierten nur zersetzt löslich: Keratin.

Die Eiweißstoffe haben, soweit sie unzersetzt in Lösung zu bringen sind, die Eigenschaften von Kolloiden und diffundieren durch Pergament u. dgl. nicht. Sie können durch mannigfache chemische und physikalische Eingriffe aus ihren Lösungen gefällt werden. Die Fällungen sind meist irreversibel. Die Eiweißstoffe besitzen vielfach nach der Fällung andere Löslichkeitsverhältnisse als vorher. Doch

---

[1]) Vgl. hiezu O. Cohnheim, Die Chemie der Eiweißkörper (3. Aufl. 1911, bei F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig).

kann unter anderem die Fällung mit Weingeist und die durch Aussalzen eintretende reversibel sein.

Ueber die Charakterisierung von Eiweißstoffen vermittels der Goldzahl siehe Fr. N. Schulz und R. Zsigmondy, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3** (1903) 137.

Fällungsreaktionen der Eiweißstoffe.

Die Eiweißstoffe können ausgefällt werden durch:

1. Aussalzen. Die Art der Salze, durch die verschiedene Eiweißkörper gefällt werden, ist verschieden, und ebenso die Konzentration von ihnen, die zum Beginn und zur völligen Ausfällung notwendig sind. Den zahlenmäßigen Ausdruck finden diese Verhältnisse in dem Begriff der „Fällungsgrenze". Sind die Fällungsgrenzen eines Salzes für einen Eiweißstoff x und y, so besagt das: Die Fällung beginnt, wenn in 10 ccm Gesamtflüssigkeit x ccm der gesättigten Lösung des Salzes enthalten sind, und ist vollendet, wenn von den 10 ccm Gesamtflüssigkeit y ccm der gesättigten Salzlösung sind.

Die wirksamsten Fällungsmittel sind Ammonsulfat und Zinksulfat.

2. Alkohol, Aceton u. dgl. Der zur Ausfällung nötige Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol usw. ist verschieden und kann zur Charakterisierung von Eiweißstoffen verwendet werden. Wird bei derartigen Fällungen die Flüssigkeit nicht bald vom Niederschlag getrennt, so erfolgt in der Regel bald Denaturierung, d. h. Unlöslichwerden des Eiweißkörpers.

3. Erhitzen der Lösung. Die Temperatur, bei der die reinen Eiweißkörper in salzfreier Lösung ausfallen, ist für sie charakteristisch. Vollständige Ausfällung tritt nur bei schwach saurer Reaktion ein. Sie wird befördert durch den Zusatz von Salzen. Auch die Gerinnungstemperaturen bei Gegenwart von Salzen können einzelne Eiweißkörper charakterisieren. Vgl. dazu K. Micko, Ueber die Gerinnungspunkte des Eier-, Serum- und Milchalbumins sowie des Serumglobulins in ammonsulfathaltigen Lösungen; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel **21** (1911) 646.

4. Schwermetallsalze. Fällungen entstehen unter anderem durch Salze des Bleis, Kupfers und Quecksilbers, zum Teil löslich im Ueberschuß des Fällungsmittels.

5. Mineralsäuren. Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure wirken fällend. Die Fällungen sind meist im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich.

6. Organische Säuren und sog. Alkaloidfällungsmittel. (Ueber letztere siehe S. 673.) Von typischen Eiweißfällungsmitteln dieser Gruppe seien genannt: Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Ferrocyanwasserstoff (Ferrocyankalium + Essigsäure), Sulfosalicylsäure, β-Naphthalinsulfosäure.

Nitroprussidnatrium in 4—5 %iger Lösung fällt alle Eiweißstoffe aus saurer Lösung, auch Albuminate und primäre Albumosen (V. Arnold)[1].

Farbenreaktionen der Eiweißstoffe.

Diese Reaktionen sind zumeist Reaktionen einzelner, in den Eiweißstoffen vorkommender (polypeptidartig [siehe S. 640]) gebundener Aminosäuren.

1. Biuretreaktion[2]). Eine stark alkalische Eiweißlösung gibt mit einigen Tropfen verdünnter Lösung von Kupfersulfat keine Ausscheidung, sondern Färbung, die bei den eigentlichen Eiweißkörpern blau- bis rotviolett, bei Albumosen rotviolett, bei Peptonen rot ist, ähnlich bei Histonen und einigen Vitellinen. Die Reaktion tritt im allgemeinen mit solchen Körpern ein, die zwei $CO . NH_2$-Gruppen (oder ein $CO . NH_2$ und ein $CH_2 . NH_2$ oder ein $CS . NH_2$) an einem C oder N oder unmittelbar vereinigt enthalten gemäß den drei Typen

$$HN<\begin{matrix}CO . NH_2\\ CO . NH_2\end{matrix} \qquad H_2C<\begin{matrix}CO . NH_2\\ CO . NH_2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CO . NH_2\\ |\\ CO . NH_2\end{matrix}$$

Biuret Malonamid Oxamid.

2. Xanthoproteinreaktionen. Uebergießt man Eiweiß mit konzentrierter Salpetersäure, dann färbt es sich gelb, besonders beim Erwärmen; ein folgender Zusatz von Alkali bewirkt tiefere orangegelbe Färbung.

Beruht auf der Nitrierung der Benzolderivate (Tyrosin, Phenylalanin) und des Tryptophans[3]), nach K. Inouye[4]) einzig auf der Bildung des Mononitrotyrosins.

3. Millons Reaktion[5]). Durch Erwärmen mit Millons Reagens färben sich Flüssigkeit und etwa vorhandener Niederschlag rot. Wird durch viel Chlornatrium verhindert.

st eine Reaktion der Oxyphenylgruppe, d. h. des Tyrosins.

---

1) Arnold, Zeitschr. f. physiol. Chem. **72** (1911) 37.

2) H. Schiff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **29** (1896) 298; Ann. Chem. **299** (1897) 236; **319** (1901) 300.

3) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **12** (1887) 215; Rohde, ebenda **44** (1905) 161; v. Fürth, Habilitationsschr. Straßburg 1899.

4) Inouye, Zeitschr. f. physiol. Chem. **81** (1912) 80.

5) Millon, Compt. rend. **28** (1849) 40; vgl. a. S. 238.

4. Paulys Diazoreaktion [1]). Eine sodaalkalische Eiweißlösung gibt mit einer sodaalkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure kirschrote Färbung, die beim Ansäuern nach Orange neigt.

Ist eine Reaktion des Tyrosins und Histidins.

5. Schwefelbleireaktion. Eine alkalische mit Bleiacetat versetzte Eiweißlösung schwärzt sich beim Erwärmen durch Bildung von (meist kolloidal gelöst bleibendem) Schwefelblei.

Beruht auf der Gegenwart des Cystins.

6. Reaktion von Adamkiewicz [2]). Eine Lösung von Eiweiß in (glyoxalsäurehaltigem) [3]) Eisessig gibt mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet einen zuletzt rotvioletten Ring. Beim Umschütteln nimmt die ganze Flüssigkeit diese Färbung an.

Ist eine Reaktion des Tryptophans.

V. H. Mottram [4]) empfiehlt den Zusatz von Spuren von Oxydationsmitteln: 1 ccm „reduzierte Oxalsäure" (siehe Anm. 3) wird mit 1 ccm einer 1 %igen Witteschen Peptonlösung versetzt und mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Vorsichtiger Zusatz von 1 Tropfen 1 %iger Eisenchloridlösung verstärkt die Tiefe und Bläue der Färbung.

7. Farbenreaktionen mit aromatischen Aldehyden (Tryptophanreaktionen).

a) Mit Vanillinsalzsäure Violettfärbung (Rosenthaler) [5]).

b) Kocht man mit einigen Tropfen einer 2 %igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 96 %igem Weingeist und 25 %iger Salzsäure, dann färbt sich die Flüssigkeit rotviolett, nach Zusatz einiger Tropfen 0,5 %iger Nitritlösung blau, die Blaufärbung geht nicht in Chloroform über (v. Rohde-Steensma) [6]).

---

[1]) Pauly, Zeitschr. f. physiol. Chem. **42** (1904) 508.

[2]) Adamkiewicz, Archiv f. d. ges. Physiol. **9** (1874) 156; Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **8** (1875) 161; Hopkins u. Cole, Journ. of Physiol. **27** (1901) 418. Ueber den Mechanismus der Adamkiewiczschen Reaktion vgl. A. Homer, Biochem. Journ. **7** (1914) 116; Chem. Zentralbl. **1914** I, 552.

[3]) Der Eisessig des Handels enthält gewöhnlich Glyoxalsäure, was man mit Eiweiß und Schwefelsäure nach Reaktion 6 feststellen kann. Sicherer ist es, wenn man ein paar Tropfen Glyoxalsäurelösung zufügt, die man sich leicht aus Oxalsäure und Natriumamalgam darstellen kann (Hopkins u. Cole, Proc. Roy. Soc. **68** [1901] 21).

[4]) Mottram, Biochem. Journ. **7** (1914) 249; Chem. Zentralbl. **1914** I, 295.

[5]) Rosenthaler, Apotheker-Ztg. **22** (1907) 678.

[6]) v. Rohde, Zeitschr. f. physiol. Chem. **44** (1905) 161; Steensma, ebenda **47** (1906) 25.

8. Reaktion mit Triketohydrinden siehe S. 611. Tritt auch mit allen Aminosäuren ein, die neben einer freien Aminogruppe eine freie Karboxylgruppe besitzen (vgl. außerdem S. 611 Anm. 2).

9. Reaktion mit Diacetyl (Harden und Norris)[1]. In Gegenwart von Alkali entsteht mit Diacetyl ein violettroter, grün fluoreszierender Farbstoff.

Die Reaktion ist abhängig von der Gruppe $NH:C(NH_2)NH.R$, aber auch von R selbst, so daß Methyl- und Aminoguanidin negativ. Positiv reagieren Arginin, Agmatin, Guanidinessigsäure, Kreatin und Dicyanamid, Guanidin nur sehr schwach; Kreatinin negativ.

10. Reaktion von Arnold[2]: 2 ccm einer wäßrigen Eiweißlösung werden mit 2—4 Tropfen einer 4%igen Lösung von Nitroprussidnatrium und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Es tritt eine intensive, lang andauernde Purpurfärbung ein, die auf Zusatz von Essigsäure sofort verschwindet.

Die Reaktion tritt nur mit einzelnen Eiweißkörpern ein, mit einigen nur, wenn sie geronnen sind.

11. Eine Lösung von 0,1—0,15 g Triformoxim in roher Schwefelsäure (66° Bé) gibt mit Eiweißkörpern eine rein violette Färbung (L. Lewin)[3]. Geht noch mit 1—2 ccm einer 0,05%igen wäßrigen Eieralbuminlösung. Absorptionsstreifen bei $\lambda = 536\ \mu\mu$.

12. Mit p-Kresol und Tyrosinase geben die Eiweißkörper Rotfärbung (R. Chodat)[4].

Die wissenschaftliche Untersuchung der Eiweißstoffe beruht auf ihrer Hydrolyse (durch Salzsäure, Flußsäure, Enzyme) und Nachweis der dabei entstandenen Aminosäuren (eventuell Polypeptide). Vgl. dazu S. 608 und Ber. d. deutschen chem. Ges. **44** (1911), 1684 (Verfahren von Donald D. van Slyke).

Nachweis von Eiweißstoffen neben anderen Substanzen.

Bei Eiweißkörpern, die gelöst sind oder (durch Wasser, verdünnte Salzlösung, verdünntes Alkali) in Lösung gebracht werden können, kann man in der Regel schon durch die typischen Fällungsreaktionen (besonders die Hitzekoagulation) den Nachweis ihrer Eiweißnatur erbringen. Mit den Niederschlägen wird man noch die eine oder andere der Farbenreaktionen anstellen.

Trennung der Eiweißstoffe von anderen Substanzen.

Man kann Eiweißstoffe von Kristalloiden durch Dialyse trennen. Gewöhnlich wird man sie jedoch durch die zu den Fällungsreaktionen

[1]) Harden u. Norris, Journ. of Physiol. **42** (1911) 332; Chem. Zentralbl. **1911** II, 394.

[2]) Arnold, nach Chem. Zentralbl. **1910** I, 1888.

[3]) Lewin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 1796.

[4]) Chodat, Archives d. scienc. phys. et natur. [4] **33** (1912) 240.

benützten Reagentien ausfällen. Welches man benützen wird, hängt von der Art des vorhandenen Eiweißstoffes ab. Ammonsulfat und Zinksulfat fällen z. B. alle Eiweißstoffe mit Ausnahme der Peptone. Gute Fällungsmittel, vor allem auch für die Abbauprodukte (mit Ausnahme der Aminosäuren) sind die Schwermetallsalze, vor allem Bleiacetat, Quecksilberchlorid und -acetat, auch Kupfersalze. Noch weitergehende Fällungen können die Alkaloidfällungsmittel, besonders Phosphorwolframsäure, hervorrufen. Vgl. noch dazu die Angaben bei den einzelnen Eiweißkörpern.

Eine völlige Abtrennung von Eiweißstoffen und ihren optischaktiven Abbauprodukten erzielt man, wenn man erst nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure mit 50 %iger Merkuriacetatlösung fällt und dann dessen Ueberschuß durch eine 25 %ige Lösung von Phosphorwolframsäure entfernt (Neuberg u. Ichida)[1]).

Albumine.

Neutral, wasserlöslich, beim Erhitzen der Lösungen koagulierend. Löslich in Säuren, Alkalien und verdünnten Salzlösungen. Durch Ganzsättigung mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat findet in neutraler Lösung keine Ausfällung statt, ebenso nicht durch Halbsättigung mit Ammonsulfat (in neutraler Lösung), dagegen durch Ganzsättigung mit letzterem. Alle Farben- und Fällungsreaktionen positiv.

Serumalbumin. $[\alpha]_D$ ca. -50 bis -60^0. Koagulationstemperatur abhängig von Konzentration und Salzgehalt; koaguliert in 1 %iger salzarmer Lösung bei ca. 50^0, gewöhnlich höher. Fällt durch Weingeist, wenn der Gehalt der Flüssigkeit daran 50 % beträgt. In der wäßrigen Lösung tritt durch starke Salzsäure Fällung ein, die sich im Ueberschuß der Säure löst.

Zusammensetzung: C ca. 53 %, H ca. 7 %, N ca. 16 %, S ca. 1,9 %, O ca. 22 %.

---

[1]) Neuberg u. Ichida, Biochem. Zeitschr. 37 (1911) 378.

Die zu dem Verfahren von Neuberg und Ichida nötige Phosphorwolframsäure wird auf folgende Weise hergestellt: In einer Porzellanschale werden 200 g reines kristallisiertes Natriumwolframat in heißem Wasser gelöst und dazu 5 g feste Phosphorsäure unter Umrühren getan. Sobald eine klare Flüssigkeit entstanden ist, mischt man diese unter Kühlung mit 58 g konzentrierter und zuvor mit 60 ccm Wasser verdünnter Schwefelsäure und engt auf dem Wasserbad auf 290 ccm ein. Vom ausgeschiedenen Natriumsulfat gießt man ab. Die damit gebrauchsfähige Lösung muß völlig farblos, höchstens ganz schwach gelbstichig sein und muß unter Lichtschutz aufbewahrt werden.

Eieralbumin (Ovalbumin). Enthält einen Kohlenhydratrest (Glykoproteid). $[\alpha]_D$ ca. -30^0. Koagulationstemperatur 56^0 oder höher. Fällt bei einem Weingeistgehalt von 40 % und wird durch Weingeist rascher unlöslich als das Serumalbumin. Fällungsgrenze für Ammonsulfat 6,2—6,8. Wird auch durch Chlornatrium aus saurer Lösung bei Ganzsättigung gefällt.

Zusammensetzung: C ca. 53 %, H ca. 7 %, N ca. 15,5 %, S ca. 1,5 %, O ca. 23 %.

Milchalbumin. $[\alpha]_D = -37^0$. Fällt durch Weingeist erst bei dessen Konzentration von 80—85 %. Koagulationstemperatur in salzfreier Lösung 72^0.

Zusammensetzung: C 52,19 %, H 7,18 %, N 15,77 %, S 1,73 %.

Globuline.

a) Tierische Globuline.

Sauer reagierende Körper, die aus Carbonaten CO_2 austreiben, nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich, aber in Lösungen neutraler Salze, in verdünnten Alkalien und starken Säuren. In Lösung durch Erhitzen gerinnbar.

Verdünnt man die Lösungen mit Wasser, so fallen die Globuline aus, auch durch Säuren werden sie gefällt, selbst durch CO_2 bei längerem Durchleiten.

Magnesiumsulfat fällt bei Ganzsättigung, Ammonsulfat bei Halbsättigung.

Serumglobulin. Ein Gemisch. $[\alpha]_D = -47{,}8^0$. Koagulationstemperatur 75^0. Wird von Chlornatrium bei Halbsättigung nicht, bei Ganzsättigung nicht völlig gefällt.

Zusammensetzung: C 52,7 %, H 7 %, N 15,8 %, S ca. 1 %, O ca. 23 %.

Nachweis von Serumalbumin und -globulin nebeneinander.

Die mit Ammoniak neutralisierte Flüssigkeit wird nach Abfiltrieren eines etwa entstandenen Niederschlags mit dem gleichen Volum kaltgesättigter Ammonsulfatlösung versetzt. Das Globulin scheidet sich aus, wird mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Eiweiß reagiert, und wird nach Auflösen in Wasser durch Fällungs- und Farbenreaktionen untersucht.

Im Filtrat befindet sich das Albumin und wird durch Kochen der schwach angesäuerten Lösung zur Ausfällung gebracht.

Fibrinogen. Der gerinnende Eiweißstoff des Bluts. Koagulationstemperatur 56°. Fällt aus seiner Lösung in verdünntem Alkali durch geringe Mengen Neutralsalz und geht auf dessen weiteren Zusatz wieder in Lösung. Fällt, wenn auch unvollständig durch Halbsättigung mit Chlornatrium. Ist ausgefällt eine zähe zusammenklebende Masse und wird rasch unlöslich. Geht durch ein Enzym des Blutes in Fibrin über.

Zusammensetzung: C 52,93 %, H 6,9 %, N 16,66 %, S 1,25 %, O 22,26 %.

Fibrin. Faserige elastische Masse. Quillt mit Salzsäure zu einer glasigen Masse auf. Löst sich unter Quellung langsam in 5 %igen Salzlösungen.

Bence-Jonesscher Körper. Charakteristisch ist vor allem sein Verhalten beim Erhitzen bei Gegenwart von Harnstoff oder Chlorammonium, wie im Harn. Er fällt zunächst bei 50—58° aus, geht bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung und fällt beim Erkalten wieder aus.

Schwer löslich in reinem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien.

Wird durch Chlornatrium, aber nicht durch Magnesiumsulfat ausgesalzen.

Zusammensetzung: C 52,42 %, H 6,83 %, N 15,66 %, S 1,46 %.

Myosin. Muskeleiweiß, in den toten Muskeln geronnen. Löst sich in 5—10 %iger Chlornatriumlösung; gerinnt in dieser Lösung bei 56°.

Kann durch Chlornatrium und Magnesiumsulfat ausgesalzen werden.

Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure unter Uebergang in Acidalbumine, in verdünnten Alkalien unter Uebergang in Albuminat.

Zusammensetzung: C ca. 52,7 %, H ca. 7 %, N ca. 16,5 %, S ca. 1,2 %.

b) Pflanzliche Globuline.

Die pflanzlichen Globuline unterscheiden sich von den tierischen in mehreren Punkten:

1. Sie sind sehr schwer und durch Erhitzen (ohne weitere Hilfsmittel) nicht vollständig koagulierbar.
2. Sie kristallisieren zum Teil beträchtlich leichter.
3. Manche pflanzliche Globuline lösen sich nicht in verdünnten Salzlösungen (z. B. in 2—3 %igem Chlornatrium).

Phaseolin. In den Samen von *Phaseolus vulgaris.* Kristallinisch. Wird aus verdünnter, nicht aus 10%iger Kochsalzlösung durch Säure gefällt.

Zusammensetzung: C 52,66 %, H 6,93 %, N 15,83 %, S 0,36 %.

Legumin. In den Samen von *Pisum sativum.* Als Salz einer Säure, wie natürlich vorkommend, wasserunlöslich; ohne Säurerest wasserlöslich. Unlöslich in verdünnten Lösungen von Chlornatrium, löslich in konzentrierten; wird also durch Chlornatrium nicht ausgesalzen, auch nicht durch Magnesiumsulfat.

Zusammensetzung: C 51,74 %, H 6,90 %, N 17,78 %, S 0,42 %.

Vicilin. In den Samen von *Pisum sativum.* Löslich in verdünnter Chlornatriumlösung, koaguliert beim Erhitzen.

Zusammensetzung: C 52,36 %, H 7,03 %, N 17,40 %, S 0,18 %.

Edestin. In den Samen von *Cannabis sativa* und anderen. Kristallisiert gut. Koaguliert erst nahe 100°. Löst sich in warmer 5%iger Kochsalzlösung und scheidet sich daraus beim Erkalten in Oktaedern aus.

Zusammensetzung: C 51,28 %, H 6,85 %, N 18,8 %, S 0,88 %.

Gliadin. In Weizen und anderen Gramineen. Bestandteil des Weizenklebers. Unlöslich in Wasser, Salzlösungen und absolutem Alkohol, leicht löslich in sehr verdünnten Säuren und Basen und in verdünntem (70%igem) Weingeist. Koaguliert beim Erhitzen dieser Lösung nicht. Aus der Lösung in Säuren durch Salze, aus der Lösung in Basen durch Carbonate fällbar.

Zusammensetzung: C 52,72 %, H 6,86 %, N 17,66 %, S 1,03 %.

Glutenin. Im Weizen. Bestandteil des Weizenklebers. Unlöslich in Wasser und Salzlösung, löslich in Säuren und Alkalien.

Zusammensetzung: C 52,34 %, H 6,83 %, N 17,49 %, S 1,08 %.

Zein. Im Mais. Unlöslich in absolutem Alkohol; leicht löslich in 96%igem Weingeist. Kann daraus durch Aether gefällt werden.

Zusammensetzung: C 55,23 %, H 7,26 %, N 16,13 %, S 0,60 %.

Histone.

Basische Eiweißstoffe. Bestandteile (mit Nucleinsäure verbunden) der Zellkerne der Leukocyten und kernhaltigen Erythrocyten, auch einiger Fischspermen. Werden aus wäßriger Lösung durch Ammoniak gefällt, in dessen Ueberschuß sie sich lösen. Schwefelbleireaktion negativ oder schwach. Sie werden durch Kochen der wäßrigen Lösung nicht koaguliert, sondern nur bei Gegenwart von Salz. Der in der Lösung durch Salpetersäure entstehende Niederschlag löst sich beim

Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus. Die Histone werden im Gegensatz zu anderen Eiweißstoffen durch die Alkaloidreagentien bereits bei neutraler Reaktion gefällt. Sie geben in neutraler Lösung Niederschläge mit Eiweiß (Ovalbumin, Serumglobulin) und werden bei jeder Reaktion durch wenig Salz gefällt.

Protamine.

Starke Basen, die beim Erhitzen nicht koaguliert und durch Fällungsreagentien auch aus alkalischer Lösung gefällt werden. Sie fällen bei Gegenwart von wenig Ammoniak Eiweißstoffe und primäre Albumosen. Die Fällungen sind im Ueberschuß des Protamins löslich. Frei von Schwefel.

Gerüsteiweiße (Cohnheim).

Sind ohne Veränderungen nicht in Lösung zu bringen. Sie sind unlöslich in Wasser und Salzlösungen und kaum löslich in verdünnten Säuren oder Alkalien.

Leim (Glutin, Gelatine). Entsteht aus dem eigentlichen Gerüsteiweiß Kollagen durch heißes Wasser.

Unlöslich in kaltem Wasser, Salzlösungen, Säuren und Alkalien, doch darin aufquellend, leicht löslich in heißem Wasser und beim Abkühlen zur Gallerte erstarrend (noch in 1%iger Lösung). Letztere Eigenschaft geht durch langes Erhitzen verloren, ebenso durch Zusatz vieler Salze und verdünnter Säuren.

Glutin dreht nach links.

Zusammensetzung (der käuflichen Gelatine) C ca. 49%, H ca. 6,8%, N ca. 17,8%, S wahrscheinlich nur als Verunreinigung.

Von den Farbenreaktionen der Eiweißkörper tritt die Biuretreaktion stark (violett) ein, die Reaktionen nach Millon, Adamkiewicz-Hopkins und die Xanthoproteinreaktion (vgl. S. 902/903) bei käuflicher Gelatine schwach. Sie kommen wahrscheinlich nur Verunreinigungen zu; dasselbe gilt für die Schwefelbleireaktion und die nur sehr schwach eintretenden Tryptophanreaktionen.

Reaktion von R. E. Liesegang[1]): Wird eine Mischung von 14 ccm 40%iger Lösung von tertiärem Kaliumphosphat und 1 ccm 10%iger Kupferchloridlösung einer 10%igen Gelatinegallerte zugesetzt, so zeigen

---

[1]) Liesegang, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 5 (1910) 248; nach Chem. Zentralbl. **1910** 1, 664.

sich nach 24 Stunden Gallerte und Flüssigkeit stark violett gefärbt, während der zunächst entstehende grüne Niederschlag von Kupferphosphat sich allmählich vermindert.

Fällungsreaktionen:

Gelatine wird nicht gefällt durch Mineralsäuren, Essigsäure, Bleiacetat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid (durch letzteres jedoch bei Gegenwart von Salzsäure oder Neutralsalzen).

Fällung tritt ein mit Merkurinitrat und Bleiessig. Die mit Goldchlorid, Platinchlorid, Zinnchlorür entstehenden Niederschläge lösen sich beim Erwärmen auf und fallen beim Erkalten wieder aus. Ferner fällt Quecksilberjodid in weingeistiger und acetonischer Lösung.

Von den Alkaloidreagentien fällen unter anderem Pikrinsäure und Jodjodkalium Niederschläge, die in der Wärme löslich sind[1]). Der Phosphorwolframsäureniederschlag ist in der Wärme unlöslich. Gerbsäure soll nur bei gleichzeitiger (praktisch immer zutreffender) Gegenwart von Aschenbestandteilen fällen. Ein Ueberschuß von Gerbsäure wirkt lösend.

Eine salpetersaure Lösung von Ammonmolybdat gibt intensive, weißliche Fällung (E. Schmidt)[2]).

Der mit Metaphosphorsäure entstehende Niederschlag löst sich in einem Ueberschuß der Säure vollständig.

Mit Ferrocyankalium-Essigsäure tritt unter praktisch in Betracht kommenden Verhältnissen eine Fällung nicht ein (Unterschied von Eiweiß).

Verdampft man eine Gelatinelösung, der man auf 0,1 g Gelatine 2—3 Tropfen Formaldehydlösung zugesetzt hat, zur Trockene, so bleibt beim Uebergießen des Rückstands mit heißem Wasser Formaldehydgelatine als unlösliches, weißes Pulver, das sich leicht in 5facher normaler Salzsäure löst (Eiweiß gibt ebenfalls ein unlösliches Formaldehydderivat, das aber in verdünnter Salzsäure nur sehr schwer löslich ist).

Empfindlichkeit einiger Fällungsreaktionen nach Trunkel:

10 ccm Leimlösung + 3 Tropfen 10 %iger Tanninlösung, E. 1 : 50—60000,
10 „ „ + 3 „ 1 %iger Pikrinsäure, E. 1 : 10000.
5 „ „ + 1 „ verdünnter Schwefelsäure + 2 Tropfen konzentrierter Kaliumquecksilberjodidlösung 1 : 125000.

---

[1]) Bei 8° wird Leim durch das gleiche Volumen einer gesättigten Pikrinsäurelösung quantitativ gefällt. Der Niederschlag ist in einer NaCl-haltigen 2%igen Harnstofflösung löslich (Berrár, Biochem. Zeitschr. 47 [1912] 189).

[2]) E. Schmidt, Chem.-Ztg. 34 (1910) 839.

Nachweis von Gelatine bei Gegenwart anderer Substanzen.

Nachdem man eventuell vorhandenes Eiweiß durch Kochen und nachherigen Zusatz von ein wenig Essigsäure ausgeschieden hat, fällt man durch Weingeist. Der Niederschlag, in wenig heißem Wasser gelöst, wird beim Erkalten gelatinieren. Man dampft die Lösung nach Zusatz von ein wenig Formaldehyd (siehe oben) ein, übergießt den trockenen Rückstand mit heißem Wasser, gießt dieses ab, löst einen Teil des Rückstands in verdünnter Salzsäure und fällt mit Tannin; einen anderen Teil des Rückstands prüft man auf Stickstoff.

Zum Nachweis neben Eiweißstoffen, Albumosen, Peptonen, Mucin und Casein fällt man erstere durch ein Gemisch von 1 Teil gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung und 4 Teilen Weingeist, im Filtrat gibt dann der Leim eine Trübung mit gesättigter wäßriger Pikrinsäure (Berrär)[1]. Am besten als Ringprobe anzustellen.

Nachweis von Gelatine in Fleischextrakt, Fleischsaft, Proteosen und Pepton nach J. König, W. Greifenhagen und A. Scholl[2].

Aus 25—50 ccm Lösung, etwa 0,2—0,3 g Substanz entsprechend, scheidet man durch Kochen Albumin ab, fällt durch Zinksulfat Proteosen und Leim und bestimmt den Gesamtstickstoff der Fällung.

„In einer zweiten Probe löst man den Zinksulfatniederschlag wieder in Wasser auf, erwärmt auf 50° und versetzt mit nicht ganz dem gleichen Volum einer kaltgesättigten etwa 6%igen Quecksilberchloridlösung. Der auf diese Weise sich abscheidende Niederschlag wird sofort filtriert (im Gooch-Tiegel mit Asbestlage) und nach Kjeldahl verbrannt. Ist die gefundene Menge Stickstoff annähernd gleich der im Zinksulfatniederschlag gefundenen Menge, so ist kein Leim anzunehmen, ist die Differenz erheblich, so ist Anwesenheit von Leim wahrscheinlich. Man fällt dann eine dritte Probe der Lösung mit Zinksulfat, löst den Niederschlag von Proteosen + Leim wieder auf und fällt die Lösung mit Quecksilberjodidlösung entweder in Alkohol oder Aceton in der Weise, daß man die halbgesättigte alkoholische Quecksilberjodidlösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, den entstehenden Niederschlag durch Kochen wieder in Lösung bringt, hierzu die Lösung des Zinksulfatniederschlags setzt,

[1]) Berrär, Biochem. Zeitschr. 47 (1912) 189.

[2]) König, Greifenhagen u. Scholl, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22 (1911) 725.

die Mischung abkühlt und womöglich kurze Zeit auf Eis stellt. Oder man versetzt, wenn man Quecksilberjodid in Aceton anwendet, die Substanz mit Kaolin, schüttelt durch und fügt tropfenweise $^1/_{10}$ der Lösung an gesättigter Quecksilberjodidlösung in Aceton hinzu." Man bestimmt den Stickstoff in dem Niederschlag. „Weil sich derselbe aber wegen der schleimigen Beschaffenheit mit der Fällungsflüssigkeit nicht gut auswaschen läßt, so bringt man entweder die ganze Mischung oder das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen Teil durch (nach ?) Eindunsten den Stickstoff nach Kjeldahl." Enthält der Quecksilberjodidniederschlag im Verhältnis zu dem durch Zinksulfat erhaltenen viel Stickstoff, oder ist der im Filtrat erhaltene Stickstoff verhältnismäßig viel niedriger als im Zinksulfatniederschlag, so ist die Anwesenheit von Leim als erwiesen anzunehmen.

Nachweis von Gelatine in Sahne siehe A. Seidenberg, Chem. Zentralbl. **1914** I, 77.

Trennung von Gelatine und Agar-Agar.

Erfolgt durch Formaldehyd, wie oben beschrieben, da damit nur Gelatine eine unlösliche Verbindung gibt (W. F. Cooper, B. A. Cantab und W. H. Nutall)[1]).

Keratin (Hornsubstanz). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Quillt in konzentrierter Essigsäure und konzentrierter Kalilauge zunächst auf und löst sich allmählich, besonders beim Erwärmen (unter Zersetzung). Wird durch Verdauungsenzyme kaum angegriffen.

Gibt die Schwefelbleireaktion sehr stark, auch die Millonsche und die Xanthoproteinreaktion treten ein.

Die Zusammensetzung wechselt mit dem Material; typisch ist der starke Gehalt an Schwefel (bis ca. 5 %).

Fibroin. Bestandteil der Seide. Unlöslich in Wasser, auch in solchem von 110—120° unter Druck (Papinscher Topf) und in verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in konzentrierter Salzsäure, kochender Kalilauge und Kupferoxyd-Ammoniak.

Zusammensetzung: C ca. 48 %, H ca. 6,5 %, N ca. 18,5 %.

---

[1]) Cooper, Cantab u. Nutall, Pharm. Journ. [4] **26** (1908) 688; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **20** (1910) 758.

Seidenleim (Sericin). Bestandteil der Rohseide. Verhält sich gegen Lösungsmittel ungefähr wie Gelatine, wird aber beim Erhitzen besonders über 100° wasserunlöslich. Fällbar durch Säuren und Ferrocyanwasserstoff.

Zusammensetzung: C ca. 44,5 %, H ca. 6 %, N ca. 18 %.

Die Seide gibt die meisten Eiweißreaktionen; nur die Schwefelbleireaktion sah ich nicht eintreten.

Unterscheidung der Seide von den Kunstseiden: Wichtig ist, daß die Kunstseiden (mit Ausnahme der Gelatineseide) die Eiweißreaktionen nicht, aber die allgemeinen Kohlenhydratreaktionen (siehe S. 173) geben. Vgl. außerdem S. 448.

Unterscheidung von Maulbeer- und Eichenspinnerseide[1]).

„Während rohe Gewebe aus Maulbeerspinnerseide gelblich bis weiß sind, sehen rohe Gewebe aus Eichenspinnerseide gelblich bis braun aus. Gewebe aus Maulbeerspinnerseide zeigen im abgekochten (gebleichten) Zustand fast immer eine weiße Farbe, wogegen Gewebe aus Eichenspinnerseide durch Abkochen (Bleichen) nicht weiß werden.

Erscheint es zweifelhaft, ob ein rohes Gewebe aus Maulbeerspinnerseide oder aus Eichenspinnerseide besteht, so ist ein Musterabschnitt während 1 bis 2 Stunden in einer Sodalösung (etwa 20 g Soda in 1 Liter Wasser) oder in einer Seifenlösung (etwa 15 g Seife in 1 Liter Wasser) auszukochen. Wird der Musterabschnitt weiß, so besteht das Gewebe aus Maulbeerspinnerseide, wird oder bleibt er gelblich, so besteht das Gewebe aus Eichenspinnerseide.

Erscheint es zweifelhaft, ob ein abgekochtes (gebleichtes) Gewebe aus Maulbeerspinnerseide oder Eichenspinnerseide hergestellt ist, so werden ungefähr 0,1 g Seidenfäden ausgezogen und in einem Reagenzglase mit etwa 5 ccm einer Auflösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak (Schweitzers Reagens) übergossen. Maulbeerspinnerseide wird in etwa ½ Stunde klar aufgelöst, wogegen Eichenspinnerseide nach mehreren Stunden noch nicht aufgelöst ist. Es epmfiehlt sich, dabei zugleich eine Vergleichsreaktion mit anderer Maulbeerspinnerseide und Eichenspinnerseide von ähnlicher Fadenstärke unter den nämlichen Bedingungen auszuführen.

Statt des angegebenen Reagenzmittels können auch die folgenden Reagenzmittel Anwendung finden:

40%ige kochend heiße Kalilauge, welche Maulbeerspinnerseide in etwa 1 Minute auflöst, während Eichenspinnerseide aufquillt, und zur Auflösung längere Zeit erfordert;

kochend heiße, halbgesättigte Chromsäure[2]), welche Maulbeerspinner-

---

[1]) Anweisung zur zollamtlichen Prüfung der unter das Gesetz vom 6. März 1899, betreffend die Abänderung des Zolltarifs fallenden Seidengewebe, nach Zeitschrift f. anal. Chem. **40** (1901) Anhang S. 2.

[2]) Zur Darstellung halbgesättigter Chromsäurelösung wird kristallisierte Chromsäure mit wenig Wasser von Zimmertemperatur übergossen. Nach öfterem

seide sofort, Eichenspinnerseide erst nach etwa 5 Minuten langem Kochen auflöst;

kalte konzentrierte Salzsäure, durch welche Maulbeerspinnerseide sehr rasch, dagegen Eichenspinnerseide erst nach 1—5 Minuten aufgelöst wird."

Amyloide Substanz. Unlöslich in kaltem Wasser und Salzlösung, schwer löslich in Säuren. Färbt sich mit Jod dunkelbraunrot oder mahagonibraun, seltener violett; so aber häufig nach nachträglicher Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink. Mit Methylviolett tritt rubinrote, rosa oder rotviolette Färbung auf.

Gibt die Farbenreaktionen der Eiweißkörper. Schwefelbleireaktion negativ.

Proteide (zusammengesetzte Eiweißkörper).

Phosphoproteide.

Phosphorhaltige Eiweißkörper saurer Natur. Spalten durch 24—48stündige Behandlung mit 1%iger Natronlauge bei 37° den gesamten Phosphor als Phosphorsäure ab (Unterschied von den Nukleoproteinen). Mit Pepsinsalz-Säure findet zunächst Lösung statt, dann erfolgt Abscheidung eines P-haltigen Körpers, der schließlich wieder in Lösung geht.

Casein. In der Milch der Säugetiere. In freiem Zustand (als — mindestens vierbasische — Säure) in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich, löslich in Alkalien, auch in Ammoniak, auch in Alkalicarbonat, Kalk- und Barytwasser, doch ist das Bariumsalz schwer löslich.

Dreht nach links. $[\alpha]_D = -80^0$ (in neutraler Lösung).

Die Lösungen des Caseins gerinnen beim Erhitzen nicht. Durch Säure tritt Fällung ein, die in kleinem Ueberschuß von Salzsäure, weniger leicht durch überschüssige Essigsäure löslich ist.

Wird außer durch die gewöhnlichen Fällungsmittel auch durch Kalialaun gefällt, in dessen Ueberschuß die Fällung löslich ist.

Wird durch Ganzsättigung mit Chlornatrium, Magnesium- und Natriumsulfat ausgesalzen.

Labenzym fällt (unter Veränderung) bei Gegenwart von Kalksalzen.

Umrühren während 1 Stunde wird die Lösung von der ungelöst gebliebenen Chromsäure abgegossen und 100 ccm dieser gesättigten Lösung werden mit 100 ccm Wasser verdünnt. Diese halbgesättige Lösung wird dann kochend heiß angewendet.

Von den Farbenreaktionen treten die Tryptophanreaktionen und die Millonsche Reaktion stark ein, die Schwefelbleireaktion schwach.

Zusammensetzung des Caseins der Kuhmilch: C ca. 53 %, H ca. 7 %, N ca. 15,6 %, S ca. 0,8 %, P ca. 0,8 %.

Nukleoproteide.

Saure phosphorhaltige Eiweißstoffe, die sich am leichtesten in Alkalien lösen, aber auch in Wasser und Salzlösungen löslich sind. Sie werden durch Säuren gefällt, sind aber in deren Ueberschuß (auch von Essigsäure) löslich (Unterschied von Mucin). Beim Erhitzen verhalten sich verschiedene Nukleoproteide nicht einheitlich; zum Teil tritt Koagulation ein. Farben- und Fällungsreaktionen der Eiweißstoffe (siehe S. 901 ff.) positiv.

Durch Hydrolyse entsteht zunächst Eiweiß (eventuell ein Histon) und Nuklein. Letzteres entsteht durch Pepsin-Salszäure.

Die ***Nukleine*** sind saure phosphorhaltige Eiweißstoffe. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Farbenreaktionen positiv. Zerfallen durch Behandlung mit Alkali in Eiweiß und Nukleinsäuren; auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure wird das Eiweiß gefällt, die Nukleinsäure in Lösung gehalten.

Anhang: ***Nukleinsäuren.*** Vierbasische Säuren, die Phosphor und Stickstoff enthalten und frei von Schwefel sind.

Amorphe weiße Pulver, die schwer in kaltem Wasser löslich sind, leichter in heißem (bei längerer Einwirkung Zersetzung), noch besser in verdünntem Alkali. Daraus werden sie durch Mineralsäuren gefällt, durch deren Ueberschuß gehen sie wieder in Lösung. Die Salze können Gallerten bilden. Drehen nach rechts.

Die Nukleinsäuren geben Niederschläge mit vielen Schwermetallsalzen; auch mit Erdalkalien treten (gelatinöse) Niederschläge ein. Die Alkaloidreagenzien, so Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, wirken fällend.

Eiweiß wird durch die Nukleinsäuren in saurer, nicht in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit gefällt. Sie vermögen Harnsäure und Purinbasen in Lösung zu halten.

Durch Spaltung mit Säuren zerfallen die Nukleinsäuren in Phosphorsäure, Pentosen (siehe S. 179), Purinbasen (Adenin, Hypoxanthin, Guanin, Xanthin; siehe S. 595) und Pyrimidinbasen (Uracil, Thymin, Cytosin; siehe S. 594).

Die Farbenreaktionen der Eiweißstoffe sind negativ.

Glykoproteide.

Phosphorfreie Eiweißstoffe saurer Natur. Sie werden durch Essigsäure gefällt und sind in deren Ueberschuß nicht oder nur schwer löslich (Unterschied von den Nukleoproteiden). Mineralsäuren lösen die durch sie entstehenden Fällungen auf. In Alkalien, auch deren Carbonaten lösen sich die Glykoproteide leicht, durch deren Ueberschuß werden sie zersetzt.

Durch Erhitzen mit Säuren zerfallen sie in einen Eiweißkörper und ein reduzierendes Kohlenhydratderivat (meist Glukosamin).

Mucine. Schleimige Bestandteile des Tierreichs. Weiße Pulver oder Massen. Unlöslich in Wasser, doch damit aufquellend. In verdünntem Alkali zu klebriger dicker Flüssigkeit löslich, daraus durch Säuren fällbar (siehe oben). Die Lösungen koagulieren beim Erhitzen nicht. Durch Weingeist findet bei Gegenwart von Mineralsalzen Ausfällung statt; Chlornatrium und Magnesiumsulfat fällen bei Ganzsättigung.

Von den Fällungsmitteln wirken die Schwermetallsalze Eisenchlorid, Bleiacetat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid; die Alkaloidfällungsmittel zwar nicht in neutraler Lösung, aber in der in überschüssiger Salzsäure. Ferrocyankalium auch so negativ.

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren siehe oben.

Mucoide haben im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die Mucine. Von diesen unterscheiden sie sich, ohne daß die Trennung eine scharfe wäre, dadurch, daß sie mit Alkalien dünnflüssige Lösungen geben und daß sie, durch Essigsäure aus ihren Lösungen abgeschieden, in deren Ueberschuß löslich sind.

Hämoglobin und Verwandte[1]).

Hämoglobin. Blutfarbstoff. Löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist u. dgl. Rechtsdrehend. Fällt aus der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit Chloroform. Wird in neutraler Lösung nicht ausgesalzen durch Chlornatrium oder Magnesiumsulfat, wohl aber durch Ammonsulfat. Koagulationstemperatur 64°.

Fällungsreaktionen zumeist wie die anderer Eiweißkörper; doch fällen Schwermetallsalze in saurer Lösung nicht (ausgenommen Chlorzink und Kupfersulfat), jedoch die meisten Alkaloidfällungsmittel (ausgenommen Ferrocyanwasserstoff).

---

[1]) Absorptionsspektra der Blutfarbstoffe siehe S. 920/921.

Zusammensetzung: C 54—55 %, H ca. 7 %, S ca. 0,6 %, Fe 0,3 bis 0,5 %, O ca. 20 %.

Liefert mit Säuren und Alkalien zwei Spaltungsprodukte: das Globin, einen Eiweißstoff, und Hämochromogen, die eisenhaltige Komponente.

Die analytisch brauchbaren chemischen Reaktionen sind identisch mit denen der anderen Blutfarbstoffe (siehe unter Nachweis der Blutfarbstoffe).

Die wäßrige Lösung des Hämoglobins zeigt ein Absorptionsspektrum zwischen D und E (dunkelste Stelle bei $\lambda = 559$) und ein zweites schwächeres im Violett (dunkelste Stelle bei $\lambda = 429$).

Oxyhämoglobin. Geht aus dem Hämoglobin durch Aufnahme von Sauerstoff hervor, findet sich deswegen neben oder statt dem Hämoglobin, wenn dazu Gelegenheit war. Durch Evakuieren der Lösung sowie durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Stokes-sches Reagens) findet Rückverwandlung in Hämoglobin statt.

Die Eigenschaften sind im allgemeinen dieselben wie die des Hämoglobins. Hydrolyse durch Alkalien oder Säuren (auch schon längere Einwirkung kochenden Wassers) führt zu Globin und Hämatin[1]).

Absorptionsspektren: 1. Im Gelb unmittelbar neben D dunkelste Stelle bei $\lambda = 577—579$. 2. Im Grün vor E dunkelste Stelle bei $\lambda = 537—540$. 3. Im Blauviolett zwischen G und H dunkelste Stelle bei $\lambda = 415$. Dieser Streifen tritt erst auf, wenn man verdünnt (Blut 1 : 500, Oxyhämoglobin (1 : 3500).

Methämoglobin. Unterscheidet sich vom Oxyhämoglobin durch feste Bindung des Sauerstoffs, der nicht durch Evakuieren entfernt werden kann. Durch Reduktionsmittel, wie Schwefelammonium, findet Reduktion zu Oxyhämoglobin und dann zu Hämoglobin statt.

Die wäßrige Lösung ist braun und wird durch Alkali rot.

Absorptionsspektren: a) In neutraler oder saurer Lösung. 1. Im Orange zwischen C und D nahe C, Mitte bei $\lambda = 526$. Nur in konzentrierter Lösung (Blut höchstens 1 : 50) wahrnehmbar. 2. Im Hellblau zwischen G und F unmittelbar neben F. Mitte bei $\lambda = 499$. Am besten zu sehen, wenn das Blut 1 : 80 verdünnt wird.

---

[1]) Das Hämatin besitzt je nach der Darstellungsweise etwas verschiedene Eigenschaften. Dunkles, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Alkalien und angesäuertem Weingeist lösliches Pulver. Die alkalischen Lösungen sind rot, in dünner Schicht grünlich, die sauren braun. Spektrum siehe Tafel 920/921.

b) In alkalischer Lösung drei Streifen, zwei rechts und links von der D-Linie (Mitte bei 608 und 579) und einer bei E (Mitte bei 540).

Reaktionen der Blutfarbstoffe und des Bluts.

1. Mit Wasserstoffperoxyd entwickelt sich Sauerstoff und dadurch bei Blut starke Schaumbildung.

2. Beim Erhitzen findet Koagulation unter Bildung eines braunen flockigen Niederschlags statt.

3. Die schwach alkalisch gemachte, mit Gerbsäure versetzte Flüssigkeit bildet, mit Essigsäure versetzt, einen braunen Niederschlag.

4. a) Auf Zusatz eines Tropfens einer 2%igen frisch bereiteten weingeistigen Guajakharzlösung[1]) und dann etwas Wasserstoffperoxyd oder verharztem Terpentinöl tritt Blaufärbung auf.

b) Mit Leukomalachitgrün und Wasserstoffperoxyd tritt Grünfärbung ein [R. und O. Adler[2]), v. Fürth[3]), Michel[4])].

c) Gibt man zu der mit Essigsäure versetzten Lösung einige Kubikzentimeter einer gesättigten weingeistigen Benzidinlösung und einige Tropfen Wasserstoffperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv grün (R. und O. Adler)[5]).

d) Analog dem Leukomalachitgrün werden auch andere Leukofarbstoffe durch Blut und Wasserstoffperoxyd zu den entsprechenden Farbstoffen oxydiert, so reduziertes Phenolphthalein[6]) (siehe Reagenzien) und reduziertes Fluorescein (siehe ebenda). Man versetzt 2 ccm der auf Blut zu prüfenden Lösung mit ca. 1 ccm Reagens und wenigen Tropfen Wasserstoffperoxyd, worauf bei Phenolphthalein Rotfärbung (da alkalische Lösung), bei Fluorescein[7]) gelbgrüne Fluoreszenz eintritt.

5. Man dampft 1 Tröpfchen Blut oder Lösung auf einem Objektträger auf kleiner Flamme vorsichtig ein, verrührt den Rückstand mit Eisessig, gibt ein kleines Kochsalzkriställchen dazu, bringt ein Deckglas darauf und füllt den Raum zwischen Objekt- und Deckglas mit Eisessig aus. Dann erwärmt man über kleiner Flamme, bis der Eis-

---

[1]) E. Schär (Handelsber. von Gehe u. Co. 1913, Anhang) empfiehlt, das Harz durch Ausziehen des Kernholzes mit Chloroform herzustellen.

[2]) R. Adler u. O. Adler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **41** (1904) 59.

[3]) v. Fürth, Zeitschr. f. angew. Chem. **24** (1911) 1627.

[4]) Michel, Chem.-Ztg. **36** (1912) 93, 105.

[5]) R. Adler u. O. Adler, l. c.

[6]) Albarran u. Heitz-Boyer, nach Pharm. Zentralh. **51** (1910) 569.

[7]) Fleig, nach Mercks Jahresber. **1910**, 204.

essig eben ins Sieden kommt und erhält darin 1 Minute, indem man den verdunstenden Eisessig immer wieder ersetzt. Dann läßt man die inzwischen rotbraun gewordene Flüssigkeit langsam (bei etwa 45°) verdunsten. Der Rückstand zeigt dann, mikroskopisch betrachtet, die sog. Teichmannschen Häminkristalle (eine Chlorwasserstoffverbindung des Hämatins $C_{33}H_{32}O_4N_4FeCl$): Braune oder rotbraune rhombische Täfelchen, die teils isoliert liegen, teils übereinander (gekreuzt).

Fig. 2.



Teichmannsche Häminkristalle.

Dunklere Kristalle ähnlichen Aussehens erhält man, wenn man statt Chlornatrium Jodnatrium verwendet.

Es ist häufig vorzuziehen, sich noch 2 oder 3 Niederschläge der Blutfarbstoffe herzustellen und mit diesen die Reaktion anzustellen. Man bringt sie auf einen Objektträger, verrührt mit Eisessig und verfährt weiter wie oben.

Nachweis von Blut oder Blutfarbstoffen neben anderen Substanzen.

I. In Flüssigkeiten. Als Vorreaktionen dienen die Farbenreaktionen (siehe oben 4), als Hauptreaktionen die Teichmannsche[1]) Häminreaktion und die Prüfung der Absorptionsspektren. Treten die Farbenreaktionen in der essigsauren, von Mineralsäuren freien (eventuell Zusatz von Natriumacetat) Lösung nicht ein, so ist die Abwesenheit von Blutfarbstoffen bewiesen. Treten sie ein, so ist zu bedenken, daß es sich dabei lediglich um Oxydationsreaktionen handelt und daß solche teils mit, teils ohne Wasserstoffperoxyd durch eine ganze Anzahl anderer Substanzen veranlaßt werden können, so durch anorganische Oxydationsmittel [Ferri[2])-Kuprisalze] Eiter ohne Wasserstoffperoxyd, durch Ferrosulfat mit Wasserstoffperoxyd u. a. m. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, wendet man zu den Reaktionen lieber die eisenhaltigen Spaltungsprodukte der Blutfarbstoffe an unter Vornahme einiger Operationen, durch die andere in Betracht kommende Körper unschädlich gemacht werden.

[1]) Teichmann, Zeitschr. f. rat. Medizin (N. F.) **3** (1853) 375; **8** (1857) 141.

[2]) Nach Bolland (Chem.-Ztg. **31** [1907] 488) kann man die durch Anwesenheit von Eisen bei der Guajakreaktion möglichen Irrtümer durch Zusatz von Citronensäure vermeiden.

1. Die Lösung oder den durch Koagulation erhaltenen Niederschlag kocht man im Reagenzglas mit einigen Tropfen 50%iger Kalilauge unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist. Nach dem Erkalten gießt man in ein Scheidetrichterchen, schüttelt mit einigen Kubikzentimeter reinstem Pyridin und entfernt die wäßrige Flüssigkeit. Die Pyridinlösung schüttelt man nochmals mit einigen Kubikzentimeter Kalilauge aus. Nach deren Ablassen versetzt man 0,5 ccm der Pyridinlösung im Reagenzglas oder in einer Porzellanschale mit gleichviel Eisessig und setzt 1 ccm Leukomalachitgrünreagens hinzu und zuletzt 1—2 Tropfen 1—2%iges Wasserstoffperoxyd. Gleichzeitig führt man eine Kontrollreaktion mit den Reagenzien allein aus. Fällt die Reaktion im letzteren Fall negativ, im ersteren positiv aus, so ist Blutfarbstoff nachgewiesen [Leers[1]), v. Fürth[2]), Michel[3])].

Ebenso kann man verfahren, wenn man statt Leukomalachitgrün Benzidin oder Guajak anwendet.

2. Man versetzt mit 10 ccm Essigsäure und schüttelt mit 20—40 ccm Aether aus. Man läßt die wäßrige Schicht ablaufen, wäscht den Aether einigemal mit Wasser und verwendet ihn dann zu den Reaktionen (Weber-Schumm)[4]).

Außer diesen Proben führe man möglichst die Herstellung der Teichmannschen Häminkristalle in der oben beschriebenen Weise durch. Sie ist bei positivem Ausfall streng beweisend, ebenso die spektralanalytische Prüfung. Für letztere ist es wichtig, daß das gewöhnlich zunächst auftretende Spektrum des Oxyhämoglobins durch die oben genannten Reduktionsmittel in das des Hämoglobins übergeht. Wendet man als Reduktionsmittel Schwefelammonium oder eine ammoniakalische Hydrazinlösung an, so entsteht weiterhin Hämochromogen mit sehr charakteristischem Absorptionsstreifen. 1. Zwischen D und E nahe an D (558—556 μμ). 2. Zwischen D und E vor E beginnend und über b hinausgehend (bei 530—526 μμ). 3. Im Violett zwischen h und G bei 411 μμ.

Bei diesen spektralanalytischen Prüfungen wird man zunächst die unverdünnte Lösung prüfen und die Prüfung nach allmählicher Verdünnung mit Wasser wiederholen.

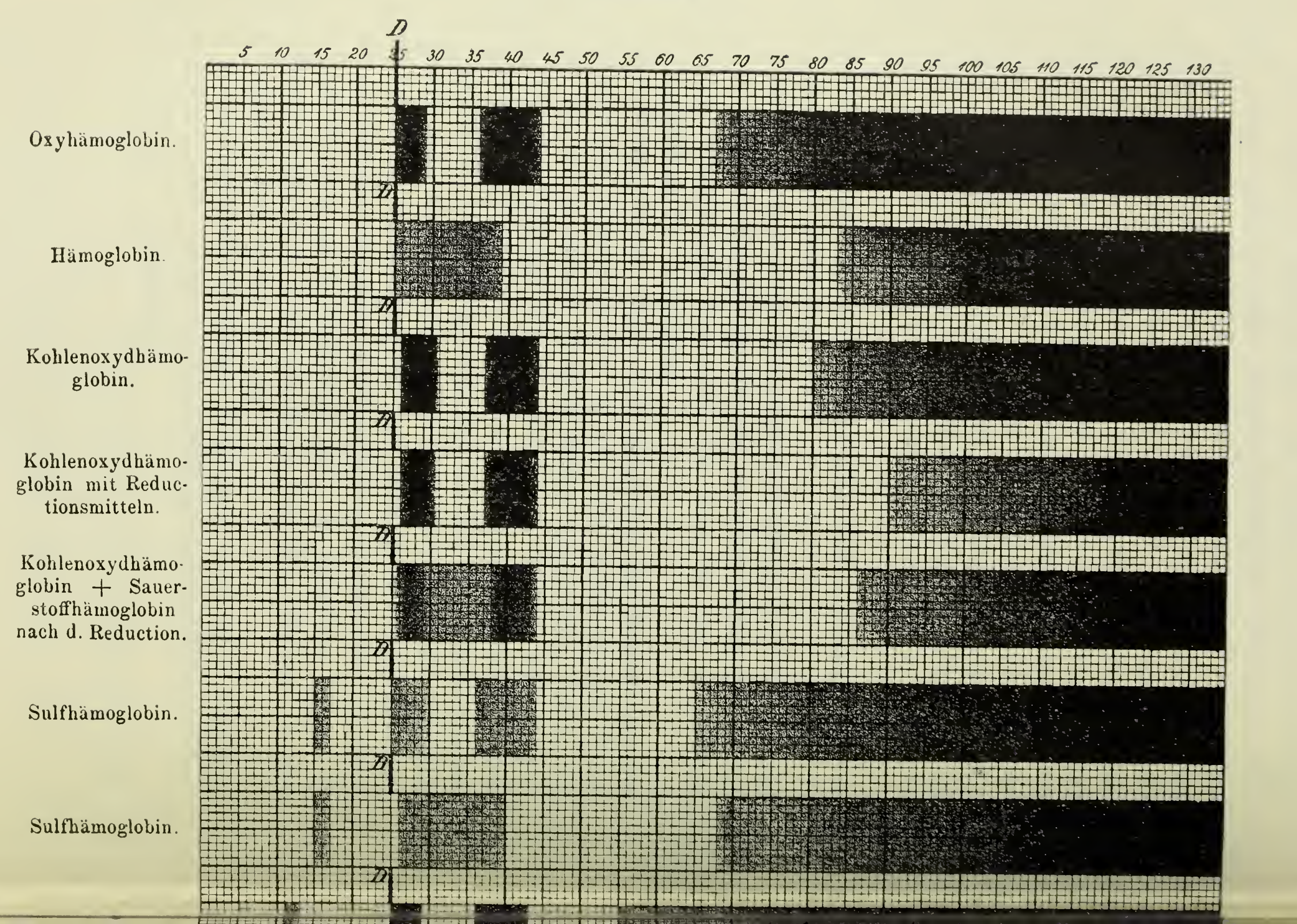
II. In Blutflecken. 1. Zur Vornahme der Guajakreaktion und

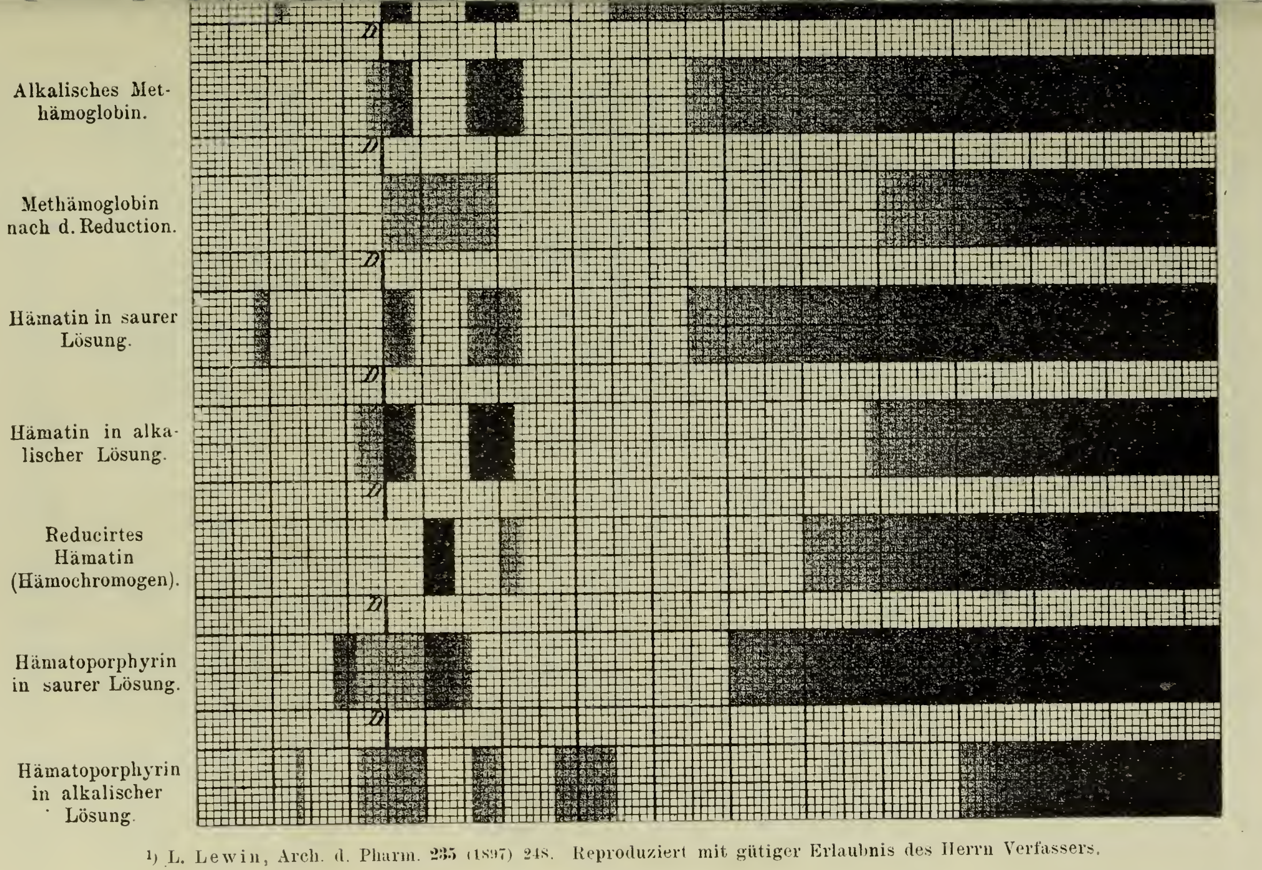
---

[1]) Leers, Die forensische Blutuntersuchung (Berlin 1910 bei Jul. Springer).
[2]) v. Fürth, Zeitschr. f. angew. Chem. **24** (1911) 1627.
[3]) Michel, Chem.-Ztg. **36** (1912) 93, 105.
[4]) Weber-Schumm, Arch. d. Pharm. **247** (1909) 13.



Blutspektra[1]).





[1] L. Lewin, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 248. Reproduziert mit gütiger Erlaubnis des Herrn Verfassers.



anderer Farbenreaktionen kann man nach E. Schär[1]) folgendermaßen verfahren:

Man befeuchtet den Gegenstand in einem Schälchen mit Eisessig und zieht ihn dann während 1/2 Stunde mit einigen Tropfen wäßriger 70%iger Chloralhydratlösung aus. Mit dem Auszug vermischt man ein gleiches Volum einer Lösung von 1 Teil Guajakharz in 100 Teilen 70%iger wäßriger Chloralhydratlösung und überschichtet die Mischung mit einigen Tropfen einer Lösung von 15 ccm ozonisiertem Terpentinöl oder 15 ccm einer 3—5%igen Wasserstoffperoxydlösung in 25 ccm Weingeist, 5 ccm Chloroform und 1,5 ccm Eisessig. An der Berührungszone tritt die blaue Zone auf.

2. Zur Herstellung der Teichmannschen Häminkristalle extrahiert man die Flecken, die man möglichst isoliert hat, mit Wasser und läßt den Auszug auf dem Objektträger, auf dem man die Reaktion vornehmen will, vorsichtig eindunsten, indem man Tropfen um Tropfen aufträgt. Bei eisernen Gegenständen, aber auch bei sehr alten Blutflecken kann man die Extraktion mit verdünntem Ammoniak vornehmen und dann entweder diesen Auszug direkt zu der Reaktion verwenden, nachdem man ihn wie oben konzentriert hat, oder man fügt zu dem ammoniakalischen Filtrat etwas Tanninlösung und dann verdünnte Essigsäure, „den Niederschlag läßt man hierauf in einem Spitzglase absetzen, wäscht ihn durch Dekantieren mit wenig Wasser, dem eine Spur Tannin- und Essigsäurelösung zugefügt ist, aus, trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Objektglase und verwendet denselben dann zur Häminprobe“ (E. Schmidt)[2]).

Unterscheidung von Blut und anderen oxydierenden Agenzien (F. Michel)[3]).

1. Mit Leukomalachitgrün tritt direkt (ohne Wasserstoffperoxyd) Grünfärbung ein. Sie wird verursacht durch Oxydationsmittel wie Ferrisalze, Permanganat, Halogene u. dgl. Dann tritt auch mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem 2,4-Diamidophenol Rotfärbung ein.

2. Die Grünfärbung tritt erst mit Wasserstoffperoxyd ein und entwickelt sich allmählich. Kann sowohl durch anorganische Substanzen als auch durch Blut oder Eiter bedingt sein. Zur grün-

---

[1]) E. Schär, Arch. d. Pharm. **236** (1898) 571.

[2]) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. pharm. Chem. (5. Aufl. 1911) Bd. II Abt. 2 S. 2137.

[3]) Michel, Chem.-Ztg. **35** (1911) 471.

gefärbten Lösung gibt man dann einige Kubikzentimeter farblose, etwa 1%ige Lösung von salzsaurem Diamidophenol.

a) Tritt sofort Rotfärbung ein, so ist eine anorganische katalysierende Substanz vorhanden (auch in geringsten Spuren erkennbar).

b) Bleibt die grüne Färbung, so handelt es sich um einen organisch-katalysierenden Körper wie Blut.

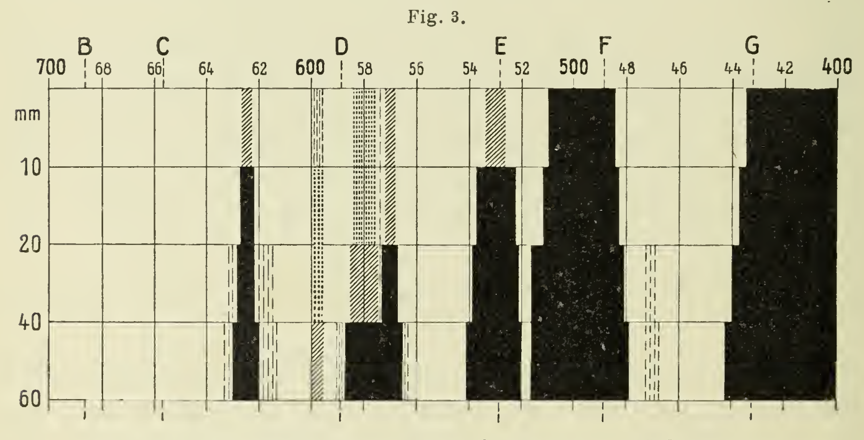
Hämatoporphyrin $C_{33}H_{38}O_6N_4$. Kommt bei einzelnen Erkrankungen und Vergiftungen im Harn vor.

Gerundete, in der Durchsicht rotbraune Blättchen, schwer löslich in Wasser, Aether, Chloroform, wenig auch in Methyl- und Aethylalkohol löslich, leicht in Säuren. Die Lösung in Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure zeigt violette, die in konzentrierter Schwefelsäure stark grünstichig rote Farbe.

Die rote Lösung in Weingeist wird durch Alkalien gelbrot, durch Säuren violett.

Das Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung zeigt, abgesehen von einem schwachen dünnen Streifen (II) im Orange, vier Absorptions-

Fig. 3.



Spektrum des Hämatoporphyrins nach R. Willstätter u. M. Fischer[1]).

bänder, einen sehr schmalen scharfen und dunklen Streifen (I) im Orange gegen Rot hin, einen schmalen, etwas weniger dunklen Streifen (III) am Beginn von Grün, dem ein sehr breiter Schatten im Gelb eingelagert ist; ferner zwei starke Bänder im Grün und beim Uebergang von Grün in Blau. Das letztere (V) ist das dunkelste und weitaus breiteste. Reihenfolge nach Intensität: V, IV, III, I, II.

---

[1]) R. Willstätter u. M. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 87 (1913) 468.

Albumosen und Peptone.

Abbauprodukte der Eiweißstoffe[1]), denen die Albumosen noch näher stehen als die Peptone.

Albumosen. Weiße, amorphe Pulver, die in Wasser mit Ausnahme der Heteroalbumose löslich sind. In absolutem Alkohol unlöslich. Linksdrehend. Sie koagulieren beim Erhitzen nicht und können durch verschiedene Salze (Ammonsulfat, Zinksulfat) ausgesalzen werden.

Salpetersäure fällt; doch ist besonders bei abgebauten Albumosen dazu Gegenwart von Chlornatrium erforderlich. Der Niederschlag geht beim Erwärmen in Lösung und scheidet sich beim Erkalten aus; ebenso verhält sich der mit Ferrocyanwasserstoff entstehende Niederschlag. Auch mit Bromwasser tritt Fällung ein.

Schwermetallsalze fällen. Die Niederschläge sind im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich. Sulfat und Acetat des Kupfers fällen nur primäre, nicht die sog. Deuteroalbumosen.

Die Alkaloidreagenzien wirken fällend; zum Teil lösen sie die Niederschläge, wenn sie im Ueberschuß angewandt werden.

Die Biuretreaktion fällt rot mit violettem Ton aus. Positiv sind weiter auch die Xanthoproteinreaktion und je nach den vorhandenen Komponenten auch andere Farbenreaktionen.

Peptone. Amorphe Verbindungen. Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Linksdrehend.

Koagulieren beim Erhitzen nicht und sind nicht aussalzbar.

Mit den Schwermetallsalzen treten keine Fällungen ein, selbst Quecksilberchlorid bewirkt höchstens schwache Trübung; auch Ferrocyanwasserstoff und Metaphosphorsäure fällen nicht. In ammonsulfatgesättigter Lösung fällt Eisenalaun.

Die meisten Alkaloidreagenzien fällen, wenn auch nicht vollständig, so Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Trichloressigsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, nur schwach Pikrinsäure. Vorteilhaft ist gleichzeitige Fällung mit Salz. Ueberschuß der Fällungsmittel wirkt lösend.

Von Farbenreaktionen tritt mit allen Peptonen die Biuretreaktion, und zwar mit roter Farbe ein; weiter die Xanthoproteinreaktion; die anderen Farbenreaktionen je nach den Komponenten. Schwefelbleireaktion negativ.

---

[1]) Weitere Abbauprodukte der Eiweißstoffe sind die Polypeptide (siehe S. 640) und die Aminosäuren (siehe S. 608).

Neunundzwanzigster Abschnitt.

Enzyme (Fermente)[1].

Eine Substanz, die eine bestimmte (chemische) Wirkung auslöst, ist dann als Enzym zu betrachten, wenn ihre spezifische Wirkung durch Erhitzen der Substanz oder ihrer Lösung vernichtet wird und wenn ihre Menge nicht in stöchiometrischen Verhältnissen zu der durch sie bewirkten Reaktion steht. Dann ist die Menge der durch Enzyme umgesetzten Körper gewöhnlich sehr groß im Verhältnis zur Menge des Enzyms. Charakteristisch ist weiter, daß die meisten Enzyme auch durch vorübergehende Wirkung starker Säuren und Alkalien geschädigt oder inaktiviert werden.

Da man noch kein Enzym in reinem Zustand kennt, so kann über ihre Beschaffenheit nichts analytisch Verwertbares gesagt werden. Enzyme müssen durch ihre Wirkungen erkannt werden. Auf eine eingehende Beschreibung der Enzyme kann daher verzichtet werden. Nur einiges für die analytische Praxis in Betracht kommende sei hervorgehoben[2].

Allgemein gilt für Enzymversuche, daß sie, um Bakterienwirkungen zu vermeiden, unter aseptischen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden. Gewöhnlich fügt man außerdem Antiseptika wie Toluol oder Chloroform hinzu.

Am besten setzt man immer zwei Versuche gleichzeitig an, den Hauptversuch und einen Kontrollversuch, zu dem die auf Enzym zu prüfende Lösung vorher erhitzt wurde.

I. Auf Kohlenhydrate und Glykoside wirkende Enzyme.

Amylase (Diastase). Baut Stärke und Glykogen zu Maltose ab.

---

[1]) Literatur:

C. Oppenheimer, Die Fermente u. ihre Wirkungen (3. Aufl. 1913).

E. Zunz, in Abderhaldens Biochem. Handlexikon V (1911).

H. Euler, Allgem. Chem. d. Enzyme (1910).

Gertrud Woker, Die Katalyse. Spezieller Teil: Biologische Katalysatoren (1914, in der Sammlung „Die chemische Analyse").

[2]) Auf die Möglichkeit, Enzyme durch antienzymatische Sera nachzuweisen, kann hier nur hingewiesen werden.

Nachweis.

Zu 10 ccm der zu prüfenden Lösung, die sich in einem Reagenzglas befindet, gibt man 1 ccm einer 1%igen Lösung von löslicher Stärke. Man schüttelt durch und bringt das Röhrchen eine Stunde in ein Wasserbad von 45°. Dann setzt man 1 ccm einer Jodjodkaliumlösung (1:2:300) hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Färbung. Sie ist tief schwarzblau, wenn keine Amylase vorhanden war und ist (je nach der Art der angewandten Lösung) gelblich oder bräunlich, bei Honig auch hellolivgrün, wenn die Stärke hydrolysiert wurde und Amylase vorhanden war (Auzinger)[1].

Invertase (Invertin). Hydrolysiert Rohrzucker zu Glykose und Fruktose.

Nachweis.

Enthält die auf Invertase zu untersuchende Lösung, die man am besten mit Thymolwasser bereitet, keine reduzierende Substanz, so gibt man Rohrzucker hinzu, läßt bei ca. 35° stehen und prüft nach mehreren (bis 24) Stunden, ob reduzierende Zucker entstanden sind, wozu als Vorreaktion schon die Prüfung mit alkalischer Kupferlösung genügt. Gewöhnlich benützt man die optische Methode. Man entnimmt dem Ansatz unmittelbar nach Fertigstellung einen bestimmten Teil, klärt durch Zusatz von 1/10 Teil Bleiessig und bestimmt die Drehung des Filtrats. Nach 24 Stunden wiederholt man den Versuch und kann sich dann leicht davon überzeugen, ob die Rechtsdrehung abgenommen hat oder bei weitgehender Hydrolyse gar in eine Linksdrehung übergegangen ist.

Maltase. Hydrolysiert Maltose zu Glykose und spaltet aus α-Glykosiden Glykose ab.

Nachweis.

Nach Zusatz von Maltose (bei 35—40°) und Toluol entweder durch quantitative Zuckerbestimmung oder durch den Nachweis der Entstehung von Glykose (siehe S. 191) oder optisch (siehe oben). Die Rechtsdrehung der Lösung nimmt ab, da aus 1 Mol. Maltose mit der spezifischen Drehung von ca. 140° (siehe S. 217) 2 Mol. Glykose mit der spezifischen Drehung von ca. 52° entstehen.

---

[1] Auzinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **19** (1910) 72.

Zymase. Baut Zucker, besonders Glykose und Fruktose, zu Kohlensäure und Aethylalkohol ab.

Nachweis.

Man stellt fest, daß nach Einwirkung des Enzyms auf Glykose Kohlensäure und Aethylalkohol entstanden sind. Gelegentlich kann man wohl auch die bei Harnuntersuchungen üblichen Gärungsgläschen benützen.

Emulsin. Enzymgemisch, das unter anderem Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und Glykose spaltet. Emulsin vermag Alkohole und Zucker zu Glykosiden zu synthetisieren [van t'Hoff[1]), Bourquelot[2]) und seine Schüler]. Mit Aldehyden und Blausäure bildet es vielfach optisch-aktive Cyanhydrine (Rosenthaler)[3]).

Nachweis.

Durch Einwirkung auf Amygdalin. Die Blausäure muß durch die Berlinerblau- und nicht durch die Rhodanreaktion (siehe S. 493) nachgewiesen werden, da letztere auch mit Emulsin allein eintreten kann.

II. Esterspaltendes Enzym.

Lipase. Spaltet Fette und einige andere Ester.

Nachweis.

1. Man erhitzt Milch zum Kochen, läßt auf 40^0 abkühlen, versetzt mit der auf Lipase zu prüfenden Flüssigkeit, ferner mit ein wenig Lackmus, dann Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion und läßt nach Zusatz von Toluol mehrere Stunden (oder länger) bei 40^0 stehen. Entstehung freier Fettsäuren und damit das Vorhandensein von Lipase wird durch Rötung der Flüssigkeit angezeigt (Heidenhain)[4]).

2. Man bringt das gut emulgierte Fett (etwa Rizinusöl oder wieder Butterfett in Milch, siehe oben) mit dem Enzym (Anreibung

[1]) van t'Hoff, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1909, 1065.

[2]) Bourquelot u. Bridel, Compt. rend. **155** (1912) 56 u. zahlreiche andere Arbeiten.

[3]) Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **246** (1908) 365; Biochem. Zeitschr. **14** (1908) 238; **17** (1909) 257.

[4]) Heidenhain, nach E. Zunz in Abderhaldens Biochem. Handlexikon V (1911) 575.

eines Samens u. dgl.) zusammen, läßt bei 40° stehen und bestimmt von Zeit zu Zeit (bis einige Tage) die Fettsäuren.

III. Enzyme, welche Sauerstoff abspalten oder übertragen.

Katalase. Spaltet aus Wasserstoffperoxyd molekularen Sauerstoff gasförmig ab: $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$.

Nachweis.

Meist durch Vornahme des Versuchs in besonderen Röhrchen (Katalaseröhrchen), in denen die Menge des Sauerstoffs abgelesen werden kann, auch durch Titration des unzersetzt gebliebenen H_2O_2. Häufig kann man sich von der Sauerstoffentwicklung schon durch den Augenschein, bei stürmischer Entwicklung durch die bekannte Probe mit glimmendem Streichholz überzeugen.

Prüfungen auf Katalase müssen ganz besonders vorsichtig angestellt werden, da leicht übersehbare Einflüsse (z. B. minimale Verunreinigungen der Gefäße) Sauerstoffentwicklung hervorrufen können.

Oxydasen. Wirken oxydierend und zwar ohne Zusatz eines Peroxyds, weil sie nach Bach und Chodat aus zwei wirkenden Bestandteilen bestehen: 1. einer Oxygenase, die molekularen Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds aufnimmt; 2. einer Peroxydase, die den Sauerstoff des Peroxyds auf den zu oxydierenden Körper überträgt.

Nachweis.

Da die Oxydasen verschiedene Eigenschaften besitzen, so ist es nicht möglich, einen ganz allgemeinen Nachweis anzugeben. Das am häufigsten verwendete Reagens ist Guajaktinktur (am besten frischer, 5—10%iger weingeistiger Auszug aus Guajakholz oder acetonischer Auszug aus Harz), die durch Oxydasen gebläut wird. Der entstandene blaue Körper (Oxydationsprodukt der Guajakonsäure) kann durch Chloroform ausgeschüttelt werden. Kleine Zusätze von Wasserstoffperoxyd wirken verschärfend; die Reaktion ist aber dann nicht mehr als Oxydasen-, sondern als Peroxydasenreaktion (siehe unten) zu betrachten.

Die Laccase wirkt außer auf Guajaktinktur auf viele Amine und Phenole unter Farbstoffbildung; die Tyrosinase bewirkt unter anderem die Oxydation des Tyrosins, wobei die Lösung über Rosa und Granatrot dunklere Farbe bis Braun und Schwarz annimmt.

Peroxydasen. Sie aktivieren Peroxyde, d. h. sie übertragen von diesen Sauerstoff auf leicht oxydable Substanzen. Das am häufigsten angewandte Peroxyd ist das des Wasserstoffs, aus dem atomarer Sauerstoff abgespalten wird: $H_2O_2 = H_2O + O$.

Peroxydasen sind unter anderem in Milch und Honig enthalten. Ihr Nachweis dient bei Milch zur Unterscheidung von frischer von gekochter oder pasteurisierter Milch, bei denen sie nicht mehr eintritt, bei Honig zum Nachweis von nicht erhitzt gewesenem Naturhonig.

Nachweis.

1. Durch die Guajakreaktion: Blaufärbung nach Zusatz von Guajaktinktur (siehe oben) und ein wenig Wasserstoffperoxyd. Viel des letzteren schädigt die Reaktion, da die Peroxydase dadurch inaktiviert wird, so daß auch Milch, die mit Wasserstoffperoxyd versetzt war, die Reaktion nicht mehr gibt. Schädigend wirkt unter anderem auch Rhodankalium.

Die Reaktion kann vorgetäuscht werden durch Oxydationsmittel wie Kaliumbichromat. Auch der nicht enzymatische Blutfarbstoff ruft die Reaktion hervor.

2. Mit p-Phenylendiamin und Wasserstoffperoxyd tritt tiefblaue Färbung ein.

V. Storch[1]), der die Reaktion zuerst beschrieben hat, läßt für die Untersuchung von Milch (siehe oben) zu 10 ccm Milch 1 Tropfen einer 0,2%oigen H_2O_2-Lösung und 2 Tropfen einer frisch bereiteten 2%oigen wäßrigen Lösung von p-Phenylendiamin setzen. Da die Lösungen nicht haltbar sind, empfiehlt Tillmans[2]) folgende Modifikation: Auf 10—20 ccm Milch, die in einem Becherglas sich befindet, werden aus zwei Streugläsern zuerst eine Prise eines Gemisches gleicher Teile p-Phenylendiamin und Seesand (wobei eine Blaufärbung noch nicht eintreten darf) und dann Bariumperoxyd gestreut. Beim Umschütteln tritt, wenn die Reaktion positiv, innerhalb einiger Sekunden eine tiefblaue, mit viel Bariumperoxyd eine rötliche Färbung auf.

Die Reaktion wird durch viele Substanzen gestört oder verhindert, so durch Kaliumbichromat[3]), Benzoesäure, Natriumcarbonat, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat (Rothenfußer)[4]); auch das Sauerwerden der Milch stört.

---

[1]) Storch, Pharm. Zentralh. **39** (1898) 617.

[2]) Tillmans, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **24** (1912) 61.

[3]) Bei Verwendung der Bleireinigung wird das Chromat ausgefällt u. stört dann nicht (Rothenfußer).

[4]) Rothenfußer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **16** (1908) 63.

Eine weitere Modifikation ist die von Rothenfußer eingeführte Kombination von p-Phenylendiamin und Guajakol, womit eine violette Färbung entsteht. Als Reagens dient eine Lösung von 1 g p-Phenylendiaminhydrochlorid in 15 ccm Wasser, gemischt mit einer Lösung von 2 g Guajakol in 135 ccm 96%igem Weingeist. Zur Ausführung der Reaktion setzt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit etwa 1—2 Tropfen einer 0,3%igen H_2O_2-Lösung und dann das Reagens.

Für Milch benützt man vorteilhaft das Filtrat, das man nach Fällung von 100 ccm Milch mit 6 ccm Bleiessig gewinnt.

3. Außer den in 1 und 2 genannten Substanzen werden noch viele andere durch Peroxydasen + H_2O_2 unter Bildung gefärbter Stoffe oxydiert, unter anderem Jodkaliumstärkekleister, Pyrogallol und andere mehrwertige Phenole, Amine, wie α-Naphthylamin, Benzidin, Pyramidon.

IV. Reduzierende Enzyme (Reduktasen).

Ueber die Reduktasen läßt sich so wenig Sicheres sagen, daß nur die in der Milchanalyse wichtige Entfärbung von Methylenblau nach Schardinger[1]) eine Stelle finden soll.

Reagenzien. Lösung I oder M: Eine Mischung von 5 ccm gesättigter weingeistiger Methylenblaulösung und 195 ccm Wasser.

Lösung II oder FM: Eine Mischung von 5 ccm gesättigter weingeistiger Methylenblaulösung, 5 ccm 40%igem Formaldehyd und 190 ccm Wasser.

Setzt man zu je 20 ccm Milch 1 ccm dieser Lösungen und bringt die Mischungen in ein Wasserbad von 45—50°, so wird FM durch normale Milch bald (spätestens innerhalb 20 Minuten) unter dem Einfluß der „Aldehydkatalase“ entfärbt. Der Ansatz mit M bleibt blau. Durch ältere, säuernde Milch wird nach kürzerer oder längerer Zeit auch die M-Mischung entfärbt (Reduktasenwirkung in engerem Sinn). Die Reduktion ist durch Bakterienwirkung verursacht.

V. Enzyme, die auf N-haltige Verbindungen einwirken.

Urease. Zerlegt Harnstoff unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak $CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Kommt außer in Kryptogamen unter anderem in den Samen von *Soja hispida* vor.

---

[1]) Schardinger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 5 (1902) 1113.

Nachweis.

1. Man läßt die mit Harnstoff versetzte Lösung auf Curcumapapier wirken: Bräunung.

2. Man macht nach der Einwirkung des Enzyms auf den Harnstoff mit Natriumcarbonat alkalisch, verbindet mit einer verdünnte Säure enthaltenden Waschflasche und zieht den Ammoniak mit Hilfe eines kräftigen Luftstroms in die Waschflasche, worauf man ihn etwa durch Neßlers Reagens nachweist.

Pepsin. Spaltet Eiweißstoffe zu Albumosen und Peptonen, am besten bei Gegenwart von Säure. Kommt unter anderem im Magensaft vor.

Nachweis.

Man bringt ein Hühnerei 10 Minuten in kochendes Wasser und reibt nach dem Erkalten das Eiweiß durch ein Sieb, wie es zur Bereitung von groben Pulvern dient. Zu einer Anreibung von 10 g dieses Eiweiß, 100 ccm Wasser von 50° und 0,5 ccm Salzsäure fügt man das Pepsin hinzu und läßt bei 45° einwirken. Nach einigen Stunden muß das Eiweiß bis auf weißgelbliche Häutchen gelöst sein.

Trypsin. Spaltet Eiweißstoffe (am besten bei Gegenwart von Alkali) zu Polypeptiden und Aminosäuren.

Nachweis. Eine 5—10%ige, mit wenig Natriumbicarbonat[1]) versetzte Lösung von Pepton-Roche oder Seidenpepton Höchst wird mit der zu prüfenden Lösung und Toluol in den Brutschrank gebracht. Nach kurzer Zeit erfolgt Ausscheidung von Tyrosin (Abderhalden und Schittenhelm)[2]).

Die Reaktion kann allgemein zum Nachweis von Enzymen dienen, die Eiweißstoffe bis zu Aminosäuren abbauen.

Allgemeiner Nachweis für proteolytische und peptolytische Enzyme.

1. Man bringt geronnenes (und entsprechend zerkleinertes, siehe Pepsin) Eiweiß mit der Enzymlösung in eine Diffusionshülse und dialysiert gegen 20 ccm Wasser 12—16 Stunden bei 37° im Brutschrank, nachdem man Außen- und Hülsenflüssigkeit mit Toluol überschichtet hat. Zu 10 ccm Dialysat gibt man dann 0,2 ccm einer 1%igen wäßrigen

---

[1]) Magensaft kann mit Magnesiumoxyd neutralisiert werden.

[2]) Abderhalden u. Schittenhelm, Zeitschr. f. physiol. Chem. 61 (1910) 421.

Lösung von Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin). Man erhitzt und läßt 1 Minute kochen. Blaufärbung zeigt die Abbauprodukte des gesuchten Enzyms an (Abderhalden)[1].

2. Siehe Trypsin.

3. Optisches Verfahren. Man läßt die zu untersuchende Flüssigkeit auf Seidenpepton einwirken und zwar kann man die Mischung mit etwas Toluol überschichtet direkt in eine Polarisierröhre bringen. Man beobachtet die Drehung sogleich und dann weiterhin, nachdem man die Mischung im Brutschrank eventuell mehrere Tage aufbewahrt hat. Findet dann eine Aenderung der Drehung statt, während eine Vergleichslösung unverändert bleibt, so ist proteolytisches Enzym vorhanden.

Labenzym. Bringt eine Caseinlösung zum Gerinnen. Wirkt nur bei Gegenwart von Säure, am besten bei 37—39°. Kommt unter anderem im Kalbsmagen vor.

Nachweis. Durch Einwirkung auf Milch oder eine Lösung von Casein.

---

[1]) Abderhalden, nach Pharm. Zentralh. 53 (1912) 1222.

Dreißigster Abschnitt.

Toxalbumine.

Toxalbumine sind enzymartig, aber giftig wirkende Körper, die analog den Enzymen entweder eiweißartigen Charakter haben oder wenigstens mit Eiweißsubstanzen vergesellschaftet vorkommen. Durch Kochen werden sie entgiftet. Werden sie in kleinen, nicht tödlich wirkenden Mengen eingespritzt, so bilden sich im Blutserum Antitoxine.

Rizin. Im Rizinussamen. Wirkt auf rote Blutkörperchen agglutinierend. Führt eingespritzt den Tod unter Atemstillstand herbei. Neutrale Rizinlösungen können eine Stunde lang auf etwa 75° erhitzt werden, ohne ihre Wirkung einzubüßen (R. Kobert)[1].

Nachweis des Rizins in Futtermitteln, welche keine anderen Agglutinine[2]) enthalten (R. Kobert)[1].

Beispiel: Nachweis in Weizenausreutern.

40 g Substanz werden in der Reibschale mit etwas Toluol zerrieben und mit der fünffachen Gewichtsmenge physiologischer Kochsalzlösung 12 Stunden lang bei 38° nach Zusatz von noch 1 ccm Toluol digeriert, dann der Brei mittels Natriumcarbonat neutralisiert, abgepreßt, filtriert und das Filtrat sofort mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt und der entstehende Niederschlag sofort auf einem Saugfilter gesammelt. Das Filtrat wird — für den Fall, daß der erste Niederschlag nichts ergeben sollte — sofort nochmals mit Alkohol und zwar mit dem doppelten Volumen des Filtrates gefällt und der Niederschlag II wie Nr. I behandelt. Die abgesaugten Niederschläge werden mit Aether nachgewaschen und sodann in je 40 ccm physiologischer Kochsalzlösung gelöst. Je 5 ccm der Lösung werden mit je 5 Tropfen

---

[1]) Kobert. Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine (Berlin 1913 bei P. Parey). (Abdruck aus landwirtschaftl. Versuchsstationen Bd. 79 u. 80.)

[2]) Unter Agglutininen versteht man allgemein Substanzen, welche Zellen (Blutkörperchen, Bakterien) zum Zusammenballen und zur Abscheidung bringen.

Meerschweinchen-, Kaninchen- und Menschenblut [1]) versetzt. In allen Fällen muß Agglutination eintreten.

Nach dem Mischen (durch einmaliges vorsichtiges Umkehren der Gläschen) läßt man unberührt ca. 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die an der Oberfläche mit Rizin beladenen Blutkörperchen erhalten dadurch klebrige Eigenschaften, haften bald fest aneinander und fallen als siegellackrote Klümpchen rasch zu Boden, wo alle Klümpchen sich zu einer größeren klumpigen Masse vereinigen, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird.

In den gleichzeitig angesetzten Kontrollgläschen (Blut mit physiologischer Kochsalzlösung) findet, so lange das Blut nicht verdirbt, kein Zusammenkleben der Blutkörperchen statt. Sie senken sich zwar zu Boden, doch kann man durch leichtes Umschütteln den vorherigen Zustand wiederherstellen.

In einer mit Rizinserum versetzten Blutkochsalz-Lösung ruft Rizin keine Agglutination hervor.

Ueber den Nachweis des Rizins in einem Futtermittel, welches an sich ein Agglutinin (Phasin) enthält (R. Kobert)[2]).

Man geht im allgemeinen in ähnlicher Weise vor wie im vorhergehenden Fall und benützt zur Unterscheidung der ungiftigen Agglutinine (Phasine) folgende Merkmale:

1. Bei einstündigem Erhitzen der Auszüge auf 75° wirken Erbsen-, Linsen- und Wickenphasin nicht mehr auf Blut (wohl aber noch Phaseolusphasin).

Spritzt man die Lösungen einem Tiere ein, so wirkt nur Rizin giftig; die Phasine sind ungiftig.

3. Mit Rizinserum gibt nur Rizin einen Niederschlag.

Ueber den Nachweis von Rizin mit Hilfe des Serums von rizinimmunisierten Tieren siehe Mießner, Mitteilungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Landw. zu Bromberg Bd. I (1909), H. 3.

Abrin. In den Jequiritysamen (von *Abrus precatorius*). Ruft im Auge heftige Entzündung der Augenbindehaut hervor. Verliert die agglutinierende Wirkung (für die meisten Blutarten), wenn man die Lösung eine Stunde auf 75° erhitzt.

---

[1]) Kobert l. c. läßt frisches, vorsichtig defibriniertes Blut verwenden, das mit dem 50fachen physiologischer Kochsalzlösung verdünnt wird. Das Blutserum kann vorher durch Zentrifugieren entfernt worden sein.

[2]) Kobert, l. c.

Crotin. In den Crotonsamen (von *Croton Tiglium*). Agglutiniert die Blutkörperchen von Schwein, Rind, Hammel, Frosch, dagegen (zum Unterschied von Rizin) nicht die des Menschen, Pferds und Meerschweinchens. Die Lösung wird schon durch kurzes Erwärmen auf 70° unwirksam.

Crotinserum gibt nur mit Crotin (auch crotinhaltigen Futterauszügen) Niederschlag, nicht mit Rizin.

Nachträge.

Zu Seite 19.

Trennung eines Gemisches von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Kaliumpermanganat.

Aus einem Gasgemisch wird bei Zimmertemperatur nur die ungesättigte Verbindung durch eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung oxydiert (Zelinsky, S. Nametkin)[1].

Zu Seite 47.

Ester der Essigsäure.

Vgl. hiezu E. Knoevenagel, Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen in Ann. Chem. **402** (1914) 111.

Zu Seite 48.

Ester der Phenylcarbaminsäure.

Einige tertiäre Alkohole liefern keine Phenylurethane, da sie durch Wasserabspaltung zu leicht Kohlenwasserstoffe bilden (Murat und Amouroux)[2].

Zu Seite 51 ff.

Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen. M. Guerbet, Compt. rend. **154** (1912) 713; siehe Zeitschr. f. analyt. Chem. **52** (1913) 693.

Zu Seite 55.

Nachweis tertiärer Alkohole (H. Wienhaus)[3].

Man behandelt die Alkohole in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther mit überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd und gießt (oder filtriert) von dem unverbrauchten Anteil ab. Behält die Lösung längere Zeit reinrote Farbe, so ist der Alkohol tertiär.

Die Reaktion beruht darauf, daß die entstehenden Chromsäureester der tertiären Alkohole teilweise sehr beständig sind, während primäre und sekundäre Alkohole durch Chromsäure oxydiert werden.

---

[1]) Nametkin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 1423, nach Chem. Zentralblatt **1914** I, 758.

[2]) Murat u. Amouroux, Journ. Pharm. Chim. [7] **9** (1914) 114.

[3]) Wienhaus, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** (1914) 322.

Zu Seite 59.

Nachweis von Aethyl- und Methylalkohol (J. J. Blanksma)[1].

Beruht darauf, daß die Natriumalkylate der Alkohole mit Chlordinitrobenzol (1, 2, 4) unter Bildung von Aethern reagieren (Lulofs, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20** [1901] 292; Chem. Zentralbl. **1901** II, 1290):

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaOR = C_6H_3OR(NO_2)_2 + NaCl.$$

Mit Methylalkohol entsteht so 1,2,4-Dinitroanisol (Smp. 86,9°), mit Aethylalkohol die entsprechende Phenetolverbindung (Smp. 85,2°). In Mischungen der beiden Verbindungen sind folgende Schmelzpunkte zu beobachten:

Mol.-% 1,2,4-Dinitrophenetol	0	9,2	27,6	38,4	46,2	56,4	65,6	80,5	100%
Smp. der Mischung mit Dinitroanisol	86,9	81,8	76	61,5	53	54	66,2	75	85°.

Die auf die Alkohole zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Magnesiumoxyd oder Calciumcarbonat neutralisiert und mit wenig p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Darauf werden 25 ccm der Flüssigkeit mit Hilfe der Fraktioniervorrichtung von Hahn (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **43** [1910] 420) abdestilliert. Aus dem spezifischen Gewicht des Destillats berechnet man die Gesamtmenge des Alkohols und daraus die zuzusetzende Menge des Chlordinitrobenzols. Durch wiederholte Destillation im Hahnschen Apparat wird zunächst der Alkohol auf eine Konzentration von mindestens 90% gebracht. Dann gibt man metallisches Natrium und gepulvertes 1,2,4-Chlordinitrobenzol (auf 12 mg Natrium 0,1 g Chlordinitrobenzol) hinzu und erwärmt kurz. Man verdünnt mit Wasser, filtriert ab und bestimmt den Smp. des entstandenen Aethers nach dem Trocknen.

Zu Seite 94; 3.

Nachweis von Phytosterinen in Fetten.

M. Klostermann hält es für nötig, die Fette vor der Behandlung mit Digitonin zu verseifen, da die Möglichkeit besteht, daß die Sterine in den Fetten zum geringeren oder größeren Teil als Ester vorkommen und diese nicht durch Digitonin gefällt werden. Das Klostermannsche Verfahren siehe in Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 433.

Eine Abänderung des Verfahrens von Marcusson und Schilling ist das von M. Fritzsche[2]), das in etwa 2 Stunden ausführbar ist:

[1]) Blanksma, Chem. Weekblad **11**, 26, nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 574.

[2]) Fritzsche, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 645.

„50 g geschmolzenes, klar filtriertes Fett werden in einem Becherglase von 150 ccm Inhalt mit 20 ccm einer 1%igen alkoholischen Digitoninlösung versetzt. Das Gemisch wird auf 60—70° erwärmt und 5 Minuten lang mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung (Turbine) lebhaft gerührt. Während des Rührens ist die Flüssigkeit auf obiger Temperatur zu halten.

Bei flüssigen und halbweichen Fetten wird sofort durch eine leicht durchlässige, in einen Büchnerschen Trichter von 50 mm Durchmesser eingelegte Filterscheibe unter Saugen filtriert und der Filterrückstand durch sechsmaliges Auswaschen mit je 5 ccm Aether unter nur schwachem Saugen vom Fett befreit.

Bei festen Fetten fügt man nach dem Rühren zur noch warmen Flüssigkeit 20 ccm Chloroform, filtriert unter Saugen und wäscht den Filterrückstand zuerst zweimal mit je 5 ccm warmem Chloroform und dann sechsmal mit je 5 ccm Aether aus.

Der fettfreie Rückstand (Digitonid) wird samt Filter etwa 5 Minuten lang auf einem Uhrglas bei 30—40° getrocknet und nach dem Entfernen vom Filter mit 2 ccm Essigsäureanhydrid in einem trockenen, mit Steigrohr versehenen Probierrohr durch eine kleine Flamme bis zur Lösung erhitzt und die Lösung weitere 5 Minuten im Sieden erhalten. Die noch heiße Flüssigkeit wird hierauf im Abzug durch einen kleinen Trichter, in dessen Rohr ein Wattebäuschchen eingesetzt ist, in ein Kristallisierschälchen filtriert. Probierrohr und Trichterchen werden zweimal mit je ½ ccm warmem, absolutem Alkohol nachgewaschen; sodann wird das gesamte Filtrat mit Hilfe eines Luftstroms auf dem Wasserbade eingedunstet. Nach Zugabe von 1 ccm absolutem Alkohol — bei geringer Ausbeute weniger — zum Rückstand (Acetat) löst man letzteren nach Bedecken des Schälchens mit einem Uhrglas unter Erwärmen auf. Alsdann wird die Lösung abgekühlt und der Inhalt des Schälchens nach beendeter Kristallisation möglichst vollständig auf eine poröse Tonplatte gebracht. Ist die Mutterlauge in die Tonplatte eingezogen, so führt man das Kristallisationsprodukt mit einem Glas- oder Platinspatel in ein Kristallisierschälchen über. Ein kleiner Teil desselben wird auf einem Uhrglase etwa 10 Minuten lang bei 70—80° getrocknet und zur ersten Schmelzpunktbestimmung benutzt. Die Hauptmenge wird erneut in absolutem Alkohol gelöst und für die zweite, dritte und, wenn nötig, vierte Schmelzpunktbestimmung vorbereitet.“

Zu Seite 100.

Trennung des Glyzerins von Glykose und anderen Zuckern.

Bei Weiß- und Rotweinen empfiehlt S. Rothenfußer[1]) folgendes Verfahren, durch das gleichzeitig auch die Pflanzensäuren, einschließlich Milchsäure beseitigt werden. 50 ccm Wein werden in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben mit 30 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 5) versetzt, dann mit 5 g kristallisiertem Zinnchlorür und nach Umfüllen in einen 250 ccm-Meßzylinder mit destilliertem Wasser auf 250 ccm gebracht. 200 ccm Filtrat werden mit einer unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellten Mischung von 40 ccm Bleiessig und 20 ccm etwa 10%igem Ammoniak vorsichtig vermengt. Man bringt mit 10%igem Ammoniak auf 300 ccm und filtriert. Das Filtrat, das noch mit Natriumphosphat entbleit werden kann, enthält das Glyzerin.

Zu Seite 108.

Ueber Chromoisomerie bei Hydrazonen siehe L. Vecchiotti, Atti R. Accad. d. Lincei [5] **22** II, 75; Chem. Zentralbl. **1913** II, 1044 und Gazz. chim. ital. **43** II, 637; Chem. Zentralbl. **1914** I, 661.

Zu Seite 121.

Nachweis von Formaldehyd neben Acetaldehyd (und überhaupt neben anderen Verbindungen).

Das charakteristische Verhalten von Formaldehyd zu fuchsinschwefliger Säure, die Säure enthält, ist vor Denigès von Grosse-Bohle[2]) beobachtet worden.

Nach Grosse-Bohle[3]) wird die Reaktion auf Formaldehyd in folgender Weise ausgeführt.

10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden mit (1 oder) 2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) gemischt; dann fügt man 1 ccm fuchsinschweflige Säure (siehe Reagentien) hinzu.

Die Fuchsinschwefligsalzsäurereaktion kann ohne weiteres (d. h. ohne vorhergehende Destillation) angestellt werden, wenn eine farblose Lösung vorliegt, auch mit Milch. Empfindlichkeitsgrenze in Milch 1 : 400000 (10 ccm Milch, 1 ccm Salzsäure).

Stark gefärbte Lösungen entfärbt man vorher mit Tierkohle, indem man entweder 1—2 ccm Salzsäure auf 10 ccm Flüssigkeit zu-

---

[1]) S. Rothenfußer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 536.

[2]) Grosse-Bohle, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **14** (1907) 89.

[3]) Grosse-Bohle, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **27** (1914) 248.

setzt und dann mit Tierkohle schüttelt, oder aber indem man diese Mischung kurz erwärmt. Bei Rotwein und Fruchtsäften kann die Entfärbung auch durch Merkuriacetatlösung, bei Fleischauszügen mit Merkurichloridlösung erfolgen.

Anderenfalls muß destilliert werden; dabei wird Formaldehyd im ersten Destillat angereichert (H. Fincke)[1]).

Die Reaktion von Grosse-Bohle-Denigès ist nicht streng für Formaldehyd beweisend, da sie auch mit Akrolein und Glyoxalsäure eintritt.

Zu Seite 132.

Benzaldehydphenylhydrazon. Existiert in einer granatroten stabilen Form mit bläulichem Reflex und in einer gelben labilen. Smp. beider 159°. Die gelbe Form geht schon durch Waschen mit Weingeist oder Reiben mit einem Glasstab in die rote über (L. Vecchiotti)[2]).

Zu Seite 135.

Zimtaldehyd-p-nitrophenylhydrazon. Existiert in dunkelroter Form (Nadeln, Smp. 194°) und einer orangefarbenen (Smp. 193°), die durch Umkristallisieren in die andere Form übergeht. Ein Gemisch beider Formen schmilzt bei 193° (L. Vecchiotti)[2]).

Zu Seite 167.

Reaktion der Ionone.

Die Ionone lösen sich mit intensiv goldgelber Farbe in konzentrierter Salzsäure. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Chloralhydrat schmutzig violett. Die violette Flüssigkeit entfärbt sich beim Schütteln mit Aether. Der Aether hinterläßt beim Verdampfen einen violetten, wasserlöslichen Rückstand, der sich durch Aetherdämpfe oder auf Zusatz von Aether sofort entfärbt (Hanriot)[3]).

Zu Seite 179.

Digitoxose verhält sich bei der Bialschen Reaktion (siehe S. 181) ähnlich wie eine Pentose, liefert aber mit Säuren kein Furfurol und wahrscheinlich auch kein Methylfurfurol. Bei der Reaktion mit Phlorogluzin-Salzsäure (siehe S. 180) tritt nur Gelbfärbung ein (Kiliani)[4]).

---

[1]) Fincke, ebenda S. 250.

[2]) Vecchiotti, siehe oben.

[3]) Hanriot, Ber. von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 147.

[4]) Kiliani, Arch. d. Pharm. **251** (1913) 576.

Zu Seite 180.

Ueber die Phlorogluzinreaktion der Pentosen.

Phlorogluzin reagiert in Gegenwart von Salzsäure mit Xylose viel leichter, rascher und bei niedrigerer Temperatur als mit Arabinose (F. Wenzel und E. Lázár)[1]).

Zu Seite 182.

d-Ribose $C_5H_{10}O_5$. Spaltungsprodukt der Inosinsäure. Smp. 95°. $[\alpha]_D = -19,25°$.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon $C_{25}H_{36}O_8N_4$. Versetzt man d-Ribose mit der essigsauren Lösung des Dihydrazins, so beginnt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu trüben und es setzt sich allmählich das zum Unterschied von der sich schleimig abscheidenden Arabinoseverbindung mikrokristallinische Dihydrazon der Ribose ab.

Der nach 3 Stunden abfiltrierte, auf Ton getrocknete gelbliche Niederschlag geht mit wenig warmem Alkohol leicht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten als fein-kristallinisches, bei 141—142° schmelzendes Pulver ab (J. v. Braun)[2]).

d-Lyxose $C_5H_{10}O_5$. Monokline Kristalle. Smp. 101°. Leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich. Schmeckt sehr süß. $[\alpha]_D$ anfangs $= -3,10°$, zuletzt (nach 24 Stunden) $-13,9°$.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazon $C_{25}H_{36}O_8N_4$. Bereitung wie bei dem der d-Ribose. Smp. 156°. Geht durch Auskochen mit größeren Mengen Weingeist in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in fein kristallinischer Form ab.

Zu Seite 186.

Unterscheidung von Arabinose, Xylose, d-Ribose und d-Lyxose mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin (J. v. Braun)[2]).

Während Xylose mit dem genannten Hydrazin nicht reagiert, Arabinose ein Hydrazon (siehe S. 183) liefert, das in Weingeist, auch in der Wärme, so gut wie unlöslich ist, so geben d-Ribose und d-Lyxose damit Hydrazone, die in heißem Weingeist löslich sind, aber in verschiedener Weise.

---

[1]) Wenzel u. Lázár, Monatsh. f. Chem. **34**, 1915; Chem. Zentralbl. **1914** I, 974.

[2]) v. Braun, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **46** (1913) 3949.

Zu Seite 204.

Nach J. Laborde[1]) ist für Fruktose $[\alpha]_D^{20} = -93{,}6^0$, für andere Temperaturen $= -93{,}6^0 \pm 0{,}64\ t$.

Zu Seite 227.

Molekulargröße verschiedener Dextrine siehe O. v. Friedrichs, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5, Nr. 2; Chem. Zentralbl. **1914** I, 761.

Zu Seite 227.

Verhalten der Stärkedextrine gegen einige Hefearten.

Achroo- und Erythrodextrine werden durch *Mucor Rouxii, Sachsia suaveolens* und *Schizosaccharomyces Pombe* vergoren, nicht unter anderem durch *Saccharomyces fragilis, Marxianus* und *Ellipsoideus II.* Die Resistenz gegen Hefenenzyme steigt im allgemeinen mit der Molekulargröße (O. v. Friedrichs)[2]).

Zu Seite 233.

Unterscheidung von Hydro- und Oxycellulosen nach C. G. Schwalbe[3]).

Kocht man eine Hydrocellulose mit Alkali, so zeigt das Filtrat nach ca. ¼stündigem Kochen stärkeres Reduktionsvermögen als eine nur gleichgroße Probe des Ausgangsmaterials; kocht man aber Oxycellulose in gleicher Weise, so reduziert das Filtrat weit geringer als das Ausgangsmaterial.

Zu Seite 250.

Trennung von m- und p-Kresol.

1. Man stellt die Kalksalze des m- und p-Kresols durch doppelte Umsetzung der gelösten Kresolnatriumsalze mit Chlorcalcium dar. Der Niederschlag wird mit mäßig überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei das m-Kresolcalcium zersetzt wird und das m-Kresol mit dem Dampf vollständig überdestilliert. Das p-Kresolcalcium bleibt unverändert zurück (H. Ferrisse und Dessoulaoy)[4]).

2. Behandelt man das Gemisch längere Zeit mit annähernd der gleichen Gewichtsmenge verdünnter 80—90%iger Schwefelsäure, so

[1]) Nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 497.

[2]) O. v. Friedrichs, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**, Nr. 3; Chem. Zentralblatt **1914** I, 763.

[3]) Schwalbe, Färber-Ztg. **24** (1913) 433, nach Chem. Zentralbl. **1913** II, 2111.

[4]) H. Ferrisse u. Dessoulaoy, D.R.P. 267210; Chem. Zentralbl. **1913** II, 2067.

wird ausschließlich (aber nicht quantitativ) m-Kresol sulfuriert. Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser kann die m-Kresolsulfosäure von dem p-Kresol und dem unveränderten Anteil des m-Kresols getrennt werden; oder man entfernt die unsulfurierten Anteile mit Aether oder Benzin. Durch Wiederholung des Verfahrens kann man fast das gesamte m-Kresol aus dem Kresolgemisch gewinnen (Schülke und Mayr)[1].

Zu Seite 270.

Zur Darstellung der Säurechloride kann man auch Thionylchlorid auf die Salze der Säuren einwirken lassen; empfehlenswert besonders bei empfindlichen Verbindungen (E. Kopetschni und L. Karczag)[2].

Zu Seite 288.

n-Capronsäure kommt im Milchfett der Kuh (wie in dem des Schafs) vor (K. v. Fodor)[3].

Zu Seite 294.

Nachweis von Arachinsäure in Olivenölfettsäuren (S. Facchini und G. Dorta)[4].

Die Lösung von 10 g Fettsäuren in 90 ccm siedendem Aceton wird noch siedend mit 10 ccm n/1-Kalilauge versetzt. Durch diesen Zusatz einer ungenügenden Menge Aetzkali wird die Arachinsäure in einer einzigen Fällung abgeschieden.

Zu Seite 299.

Die Reaktion von Charitschkoff auf Naphthensäuren ist nach E. Pyhälä[5]) keine Reaktion der freien Naphthensäuren, sondern deren Natronsalze, so daß Spuren der letzteren damit nachgewiesen werden können. Die durch Ferrosulfat hervorgebrachte braune Färbung wird von naphthensaurem Ferrisalz hervorgerufen, in welches das Ferrosalz leicht übergeht.

Da Oelsäure bei der Reaktion mit Kupfersulfat sich ebenso verhält wie die Naphthensäuren, so kann es sich dabei nicht um eine spezifische Reaktion der Naphthensäuren handeln. Vgl. außerdem das Verfahren von Agulhon S. 275.

---

[1]) Schülke u. Mayr, D.R.P. 268780; Chem. Zentralbl. **1914** I, 313.

[2]) Kopetschni u. Karczag, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** (1914) 235.

[3]) v. Fodor, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **26** (1913) 641.

[4]) Facchini u. Dorta, Chem.-Ztg. **38** (1914) 18.

[5]) Pyhälä, Chem.-Ztg. **36** (1912) 869; Zeitschr. f. anal. Chem. **53** (1914) 130.

Zu Seite 313.

Clupanodonsäure. Die Clupanodonsäure soll ein Gemisch isomerer Tetraolefinmonocarbonsäuren mit zum Teil verzweigten Kohlenstoffketten sein [1]).

Zu Seite 318.

Nachweis (und Bestimmung) von Benzoesäure in Milch und Sahne (E. Hinks)[2]).

25 ccm Milch oder 10—20 g Rahm werden mit einem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten schüttelt man mit 25 ccm eines Gemischs von 2 Volum Petroläther und 1 Volum Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit einem Tropfen Ammoniak (Niederschlag bei Gegenwart von Benzoesäure!) und darauf mit 5 ccm Wasser versetzt und geschüttelt. Die wäßrige Lösung wird zur Vertreibung des Ammoniaks kurz erwärmt und mit Eisenchlorid auf Benzoesäure geprüft. Empfindlichkeit: 0,01 % Benzoesäure.

Zu Seite 360.

Nachweis der Citronensäure in Wein. Verfahren nach Denigès, abgeändert von Günther und Koepke[3]).

„10 ccm Wein werden mit etwa 1 g Tierkohle geschüttelt, im siedenden Wasserbade erwärmt und filtriert. Etwa 6 ccm des klaren Filtrats werden mit einer Lösung von 5 g Quecksilberoxyd in 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und wieder filtriert. Die Lösung wird tropfenweise so lange mit einer 2%igen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, als Entfärbung ohne Abscheidung von Manganoxyden eintritt. Ein etwaiger Ueberschuß von Permanganat wird durch Wasserstoffperoxyd und Erwärmen beseitigt. Eine bei der Oxydation auftretende starke, weiße Trübung, die sich bald als farbloser, flockiger Niederschlag absetzt, zeigt die Gegenwart von Citronensäure an.“

Nach Denigès[4]) läßt sich die Reaktion empfindlicher machen, wenn das verwendete Reagens zweimal weniger Schwefelsäure für dieselbe Quecksilbermenge enthält.

---

[1]) Riedels Berichte **1914**, nach Pharm. Zentralh. **55** (1914) 352.

[2]) Hinks, Analyst **38**, 555; Chem. Zentralbl. **1914** I, 576.

[3]) Günther u. Koepke, Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamte **46** (1913), nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 61.

[4]) Denigès, Ann. chim. analyt. appl. **18** (1913) 393, nach Chem. Zentralblatt **1913** II, 2172.

Nach demselben Verfasser ist die Reaktion von Schindler zum Nachweis der Citronensäure im Wein völlig ungeeignet, die von Möslinger-Krug wenig empfindlich und von geringer Beweiskraft.

Zu Seite 388.

Nachweis der Glykuronsäure.

Der Nachweis über das p-Bromphenylosazon ist unsicher. Besser ist folgendes Verfahren: Die Säure wird mit Barytlösung neutralisiert, die Lösung mit der nötigen Menge reinem p-Bromphenylhydrazinhydrochlorid und Bariumacetat versetzt (auf 1 g Glykuronsäure 4 g Hydrochlorid und 0,6 g Bariumacetat) und nach kurzem Erwärmen im Wasserbad schnell abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit wenig Essigsäure versetzt und 1/2 Stunde im Wasserbad erhitzt. Die entstandenen Kristalle ($C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2Ba$-p-bromphenylosazonglykuronsaures Barium, Nadeln, Smp. 216°) werden mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen[1]).

Zu Seite 396.

Entfernung von am Benzolkern befindlichen Alkoxylgruppen kann mit Grignards Reagens bei erhöhter Temperatur erzielt werden (H. Simonis und P. Remmert)[2]).

Einzelne derartige Fälle wurden schon vorher beobachtet (Grignard, Compt. rend. **151** [1910] 359; A. E. Tschitschibabin, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **37** [1904] 186; Bodroux, Compt. rend **138** [1904] 92). Vgl. dazu E. Späth, Aetherspaltung und Ersatz von Alkoxyl durch Alkyl mittels Alkylmagnesiumhaloiden (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** [1914] 766).

Zu Seite 423.

Hydrolecithin (Distearyl-lecithin) $C_{44}H_{90}NPO_9$, durch Hydrierung eines aus Eigelb dargestellten Lecithins gewonnen (F. Ritter)[3]).

Weißes, nahezu geruch- und geschmackloses Pulver. In den Lösungsmitteln des Lecithins schwerer löslich als dieses, nur in Chloroform leicht löslich. Scheidet sich aus warmem Essigäther bei langsamem Abkühlen kristallinisch aus. Verseifung mit Natronlauge ergibt an Fettsäuren nur Stearinsäure.

---

1) G. Goldschmiedt u. E. Zerner, Monatsh. f. Chem. **33** (1912) 1228; V. Aschina u. M. Moyoma, Arch. d. Pharm. **252** (1914) 66.

2) Simonis u. Remmert, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** (1914) 269.

3) Ritter, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** (1914) 530.

Zu Seite 467.

Nachweis von Chloralhydrat neben Chloroform[1].

Man erhitzt das zunächst gewonnene Destillat ½ Stunde lang mit etwas gebrannter Magnesia am Rückflußkühler. Das Chloralhydrat wird so in Chloroform und Magnesiumformiat zersetzt, das Chloroform nicht verändert. Man filtriert, säuert an, destilliert die Ameisensäure ab und weist sie im Destillat nach (siehe S. 277).

Zu Seite 478.

Trinitrotoluole[2] $C_7H_5N_3O_6 = C_6H_2<^{CH_3}_{(NO_2)_3}$. Sprengmittel.

Die drei bekannten Trinitrotoluole (α-, β- und γ-Trinitrotoluol) haben das spez. Gew. ca. 1,62 und eine Verpuffungstemperatur von etwa 290—310°.

α-Trinitrotoluol (2,4,6-Trinitrotoluol) [Ring: CH_3 oben, NO_2 links, NO_2 rechts, NO_2 unten].

Weiße, glänzende Nadeln oder (aus Weingeist) große, stark glänzende Kristalle des rhombischen Systems. Smp. 80,6°. Löslich in ca. 60 Teilen absolutem Weingeist (bei 22°), leichter in heißem, in Aether und Benzol; selbst in heißem Wasser nur wenig löslich.

Wird durch kochende Alkalien unter Entstehung einer tiefroten Lösung zersetzt, aus der Säuren dunkle Flocken fällen.

Mit Aceton und Ammoniak entsteht bordeauxrote Färbung.

Additionsverbindung mit Naphthalin

$$C_{17}H_{13}N_3O_6 = C_7H_5N_3O_6 + C_{10}H_8.$$

Scheidet sich aus der gesättigten weingeistigen Lösung des α-Trinitrotoluols auf Zusatz von Naphthalin aus. Smp. 97—98°.

β-Trinitrotoluol (2,3,4-Trinitrotoluol) [Ring: CH_3 oben, NO_2 rechts oben, NO_2 rechts unten, NO_2 unten].

Weiße, dünne Kristallblättchen oder flache Nadeln. Smp. 112°. Schwer in kaltem, leichter in siedendem Weingeist und Eisessig löslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Aceton.

Mit Alkali entsteht Dinitrokresol; mit Aceton und Ammoniak grünlichgelbe Färbung.

---

[1] Nach Schär u. Zenetti, Anleit. zu anal. chem. Uebungsarbeiten (Berlin 1897), S. 93.

[2] Vgl. W. Will, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 47 (1914) 704.

Additionsverbindung mit Naphthalin. Entsteht in der heißen konzentrierten weingeistigen Lösung der Komponenten. Smp. 100°.

γ-Trinitrotoluol (2,4,5-Trinitrotoluol) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ (Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NO_2, NO_2, NO_2).

Rautenförmige Kristalle oder (aus Aceton) sechsseitige gelbe Täfelchen. Smp. 104°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, leichter in heißem und in Eisessig, leicht in Aether, Benzol und Aceton. Verhält sich gegen Alkali wie die β-Verbindung; mit Aceton und Ammoniak entsteht Blaufärbung.

Additionsverbindung mit Naphthalin. Smp. 88—89°.

Zu Seite 503.

Ueberführung von Harnstoff in Biuret und Cyanursäure.

Durch langsames Erhitzen auf 180° wird die Bildung von Biuret begünstigt, durch rasches Erhitzen die Polymerisation der Cyansäure. Biuret wird unmittelbar über seinem Smp. zu Harnstoff und Cyansäure zersetzt, bei derselben Temperatur zerfällt der Harnstoff rasch in Ammoniak und Cyansäure, die sich dann schnell polymerisiert (E. A. Werner)[1]).

Zu Seite 546.

Trennung des Dimethyl-o-Toluidins von Dimethylanilin, Dimethyl-m- und p-Toluidin und Monomethyl-o-Toluidin (J. v. Braun und E. Aust)[2]).

Man erwärmt mit der doppelten Gewichtsmenge 20%iger Salzsäure und der 2½fachen Menge 40%igen wäßrigen Formaldehyds 100 Stunden auf dem Wasserbad, macht alkalisch, wäscht gut mit Wasser und fraktioniert. Im Gegensatz zu den Verunreinigungen wird Dimethyl-o-Toluidin so gut wie gar nicht von Formaldehyd angegriffen, so daß es zum größten Teil unter 10 mm Druck bei 68° übergeht. Aus dem unter 100° Uebergegangenen kann durch nochmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck die Hauptmenge einheitlich bei 184,8—185,2° (korr.) als reines o-Dimethyl-o-Toluidin herausfraktioniert werden.

Spez. Gew. des Dimethyl-o-Toluidins 0,9252—0,9261 $\left(\frac{20,6^0}{4^0}\right)$. $n_D^{20} = 1,5153—1,5155$.

---

1) Werner, Journ. Chem. Soc. London **103**, 2275; Chem. Zentralbl. **1914** I, 642.
2) v. Braun u. Aust, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **47** (1914) 260.

Zu Seite 606.

Hexamethylentetramin. Fügt man zu einer wäßrigen Hexamethylentetramin und Kobaltoacetat enthaltenden Lösung eine Natriumtetraboratlösung, so entsteht ein rosenroter, amorpher, gelatinöser, stark wasserhaltiger Niederschlag, der getrocknet rot, hart und zerreiblich ist. Zusammensetzung: $(CoB_4O_7)_3C_6H_{12}N_4$, $2\,H_2O$ (G. Rossi)[1]).

Zu Seite 621.

Trennung von d-Alanin und d-Valin (P. A. Levene und Donald D. van Slyke)[2]).

Beruht darauf, daß bei 0° in einer 10%igen schwefelsauren Lösung des d-Alanins, die auf 100 ccm 20 g oder mehr Phosphorwolframsäure im Ueberschuß über den sich mit Alanin vereinigenden Teil (14 Teile Phosphorwolframsäure auf 1 Teil Alanin) enthält, die Löslichkeit des Alanins 0,15%, die des d-Valins unter gleichen Bedingungen 1,21% beträgt. Durch abwechselnde Kristallisation des Valins als freie Aminosäure und des Alanins als Phosphorwolframat läßt sich eine quantitative Trennung beider Aminosäuren erzielen.

Zu Seite 629.

Dioxyphenylalanin

$$C_9H_{11}O_4N = C_6H_3(OH)_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH(NH_2) \,.\, COOH.$$

In den Fruchtschalen von *Vicia Faba.*

Derbe Prismen oder Nädelchen (aus heißem Wasser). Smp. (unkorr.) 280°.

Löslich in 20 Teilen Wasser von 20°, unlöslich in Weingeist u. dgl., auch in Eisessig.

Die schwachgelbe Lösung in Soda, die gelbe (unter Wasserstoff) in Alkalien wird durch Luftzutritt rot. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

Linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -14{,}28^0$ (ca. 10%ige Lösung in n/1-Salzsäure).

Hydrochlorid: Durchsichtige, derbe, verwitternde Prismen.

Mit Quecksilberchlorid + Natriumcarbonat braune flockige Fällung, flockige Fällung auch mit Bleiacetat + Ammoniak.

Silbernitrat wird in der Kälte reduziert. Mit 1‰iger Eisenchloridlösung vorübergehende Grünfärbung, mit 1—5%iger ziemlich

---

[1]) G. Rossi, Gazz. chim. ital. **43** II, 669; nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 793.

[2]) Levene u. van Slyke, Journ. of biol. chem. **16**, 103; nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 575.

beständige Smaragdfärbung. Mit Millons Reagens orangerote, mit Diazobenzolsulfosäure rotbraune Fällung. Mit Phosphorwolframsäure rotviolett (M. Guggenheim)[1].

Zu Seite 647.

Ueber den Nachweis von Schwefelkohlenstoff in extrahierten Oelen (Utz)[2].

Man mischt das zu untersuchende Oel mit etwa 1/4 Volum Alkohol, destilliert 5—10 ccm davon unter guter Kühlung ab und versetzt das Destillat mit dem gleichen Volum des Acetylacetonthalliumreagens (siehe S. 647 Anm. 1). Es entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff entweder sofort oder nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung, dann allmählich daraus der charakteristische orangegelbe Niederschlag.

Zu Seite 653.

Eine Lösung von 0,5 g ***1,2-Diaminoanthrachinon-3-Sulfosäure*** in 100 ccm konz. NH_3, 40 ccm Natronlauge (40 Bé) und 340 ccm Wasser gibt mit Kobaltlösungen blaue Färbung oder Niederschlag; die Färbung bleibt durch Chlorammonium unverändert (bei Kupfer schlägt sie in Rot um). Nickellösungen geben mit demselben Reagens einen blauen Niederschlag, dessen Färbung durch Ueberschuß von Ammoniak in Rot umschlägt (G. Malatesta und di Nola)[3].

Zu Seite 655.

Trennung von Cystin und Tyrosin (R. H. A. Plimmer)[4].

Durch Phosphorwolframsäure kann man Cystin quantitativ fällen, doch nicht quantitativ aus dem Niederschlag wieder gewinnen. Besser ist folgendes Verfahren: Man leitet in die absolut-alkoholische Lösung der beiden Verbindungen gasförmigen Chlorwasserstoff ein. Das Cystin wird nicht verestert und ist fast unlöslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Der in Lösung gegangene Teil kann durch Zusatz des gleichen Volumens absoluten Alkohols ausgefällt werden. Das Tyrosin geht als Ester in Lösung und wird daraus wiedergewonnen, indem man nach Verdünnen mit Wasser 8 Stunden kocht und dann mit Ammoniak neutralisiert.

---

[1]) Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. **88** (1913), 276; Chem. Zentralblatt **1914** I, 681.

[2]) Utz, Farbenzeitung **19**, 698; nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 578.

[3]) Malatesta u. di Nola, Boll. chim. farm. **52**, 819; nach Chem. Zentralblatt **1914** I, 820.

[4]) Plimmer, Biochem. Journ. **7**, 311; nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 575.

Zu Seite 666.

Chlorarsinosobehenolsäure $C_{22}H_{40}O_3AsCl$[1]. Schwach braunrotes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und Olivenöl. Zersetzt sich, wenn es im Reagenzglas stark erhitzt wird, und liefert einen Arsenspiegel. Die Alkalisalze sind den Seifen ähnlich; die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. Erhitzt man die weingeistige Lösung der Säure mit n-Kalilauge 2 Stunden im Wasserbad, so entsteht das Kaliumsalz der Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$.

Strontiumsalz = ***Elarson***[2] $(C_{22}H_{39}O_3AsCl)_2Sr$. Unlöslich in Wasser, auch in Weingeist, Aether und Olivenöl sehr schwer löslich. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung; dabei entweicht unter anderem elementares Arsen. Wird von verdünnter kalter Salzsäure unter Entstehung von Chlorarsinosobehenolsäure zersetzt.

Zu Seite 776.

Eigenschaften des Johimbins.

Nach E. Fourneau und H. J. Page hat ***Johimbin*** (= Quebrachin) folgende Eigenschaften: $C_{21}H_{26}O_3N_2$. Prismatische Nadeln. Smp. 247—248° (Maquennescher Block). Löslich in 25 Teilen kaltem und 10 Teilen siedendem absolutem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} = + 56^0$ (Lösung von 0,4015 g Johimbin in 25 ccm absolutem Alkohol). Die weingeistige Lösung der beiden Basen wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Salpetersäure gibt gelben, Bromwasser weißen Niederschlag.

Das Hydrochlorid $C_{21}H_{26}O_3N_2 . HCl$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). Smp. 302—303° (Maquennescher Block). Löslich in 136 Teilen kaltem, 30 Teilen siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{20} = + 106{,}4^0$ (ca. 2%ige wäßrige Lösung).

Zu Seite 796.

Unterscheidung verschiedener Gerbstoffe.

Man kocht 50 ccm 0,4%ige Gerbstofflösung mit 25 ccm eines Gemisches von 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm 40%iger Formaldehydlösung 30 Minuten, kühlt gut und filtriert:

1. Vollkommener Niederschlag. Filtrat gibt mit Eisenalaun und Natriumacetat keine Violettfärbung.

   Gruppe I (mit Brom Niederschlag, mit Essigsäure und Bleiacetat keinen). Unterteilung mit Schwefelammonium.

---

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. **403** (1914), 106.

[2]) C. Stiasny, nach Chem. Zentralbl. **1914** I, 1120.

a) Kein Niederschlag. Untergruppe Ia. Mit Eisenalaun grün: Quebracho, Mangrove, Ulme, Gambir, Fichtenrinde, Hemlock.

b) Niederschlag. Untergruppe Ib. Mit Eisenalaun blauviolett: Mimosa, Malet.

2. Kein Niederschlag nach 15 Minuten Kochen.

Gruppe II (mit Brom keinen Niederschlag, dagegen mit Schwefelammonium). Unterteilung durch Behandeln von 5 ccm 0,4%iger Gerbstofflösung mit Essigsäure und Bleiacetat und Prüfen des Filtrats mit Eisenalaun.

a) Keine Färbung. Untergruppe IIa: Eichenholz, Valonea.

b) Violette Färbung. Untergruppe IIb: Kastanien, Myrobalanen.

3. Beträchtlicher Niederschlag nach 15 Minuten Kochen; das Filtrat färbt sich mit Eisenalaun und Natriumacetat tiefviolett.

Gruppe III Unterscheidung mittels Brom.

a) Niederschlag. Untergruppe IIIa: Eichenrinde, Pistazie.

b) Kein Niederschlag. Untergruppe IIIb: Sumach, Dividivi, Algarobilla, Galläpfel, Bablah, Teri.

Reagentien.

Alkaloidreagentien.

a) Für Farbenreaktionen.

Arsensäurehaltige Schwefelsäure. Man löst 1 g arsensaures Kalium in 100 g konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen.

Denigès Glyoxal-Schwefelsäure siehe Glyoxal-Schwefelsäure S. 954.

Denigès Methylglyoxal-Schwefelsäure siehe S. 366 Anm. 4.

Erdmanns Reagens (Salpeter-Schwefelsäure). 10 Tropfen Salpetersäure (1,25) werden mit 20 ccm Wasser versetzt und je 20 Tropfen dieser Verdünnung zu 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt.

Fröhdes Reagens. 1 g Ammoniummolybdat löst man in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Labats Reagens siehe S. 727, Anm. 2.

Mandelins Reagens. 1 g feinzerriebenes Ammoniumvanadat wird in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Marquis' Reagens. 2—3 Tropfen off. Formalin + 2—3 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Meckes Reagens. 1 g selenige Säure wird in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

b) Für Fällungsreaktionen.

Cäsium-Cadmiumjodid (nach Kerbosch). 1,8 g Cadmiumjodid, 5 g Cäsiumjodid, Wasser zu 100 ccm.

Jodjodkalium (Wagners Reagens). n/10-Lösung: Man löst 12,7 g Jod und 20 g Jodkalium in 20 g Wasser und füllt zu 1 Liter auf.

Kalium-Cadmiumjodid (Marmés Reagens). Die Lösung von 10 g Cadmiumjodid in einer heißen Lösung von 20 g Jodkalium in 60 ccm Wasser wird mit einem gleichen Volum kaltgesättigter Jodkaliumlösung versetzt.

Kaliumquecksilberjodid (Mayers Reagens). 13,546 g Quecksilberchlorid, 49,8 g Kaliumjodid zu 1 Liter Wasser.

Kalium-Wismutjodid (Dragendorff-Kraut). 80 g basisch salpetersaures Wismut löst man in 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,18) und gießt diese Flüssigkeit in eine konzentrierte wäßrige Lösung von 272 g Jodkalium. Nachdem der Salpeter auskristallisiert ist, verdünnt man auf 1 Liter.

Mayers Reagens siehe Kaliumquecksilberjodid.

Phosphormolybdänsäure (Sonnenscheins Reagens). 1. Molybdänsaures Ammonium fällt man in Gegenwart von Salpetersäure durch Natriumphosphat. Den Niederschlag wäscht man aus, löst ihn in Sodalösung, dampft die Lösung ein und glüht den Rückstand, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und der Lösung so viel Salpetersäure zugesetzt, daß der zunächst entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

2. Man löst phosphormolybdänsaures Natrium in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser.

Phosphorwolframsäure (Scheiblers Reagens). 1. Die Lösung von 1 Teil Natriumwolframat in 3 Teilen Wasser wird mit 1/2 Teil 25%iger Phosphorsäure versetzt. 2. Man löst phosphorwolframsaures Natrium in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser.

Pikrinsäure. Kaltgesättigte wäßrige Lösung.

Silikowolframsäure. Eine 5%ige wäßrige Lösung von Silikowolframsäure oder ihres Natriumsalzes.

Man nimmt die Fällungen in Gegenwart von wenig Salzsäure vor.

Angelis nitrohydroxylaminsaures Natrium siehe nitrohydroxylaminsaures Natrium S. 956.

Barfoeds Reagens (auf Glykose). Eine Lösung von 13,3 g neutralem kristallisiertem Kupferacetat in 200 ccm 1%iger Essigsäure.

Beckmanns Chromsäuregemisch siehe S. 25.

Benzolsulfhydroxamsäure (Piloty) zum Nachweis von Aldehyden. Man bereitet sich zunächst eine Hydroxylaminlösung nach Wohl, indem man 130 g Hydroxylaminchlorhydrat in 45 ccm Wasser heiß löst und dazu eine Lösung von 42,5 g Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol, bevor dieselbe erkaltet ist, in langsamem Strom einfließen läßt, so daß kein Aufkochen eintritt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtriert. Diese

Lösung verdünnt man mit weiteren 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfochlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminhydrochlorid wird auf dem Wasserbad der Alkohol verjagt. Der weiße Kristallbrei wird 3mal mit je 200 ccm absolutem Aether durchgerührt. Das Filtrat hinterläßt nach Verjagen des Aethers die gesuchte Säure als farblose blättrig-kristallinische Masse, die auf Tontellern mit Chloroform gewaschen und dann einmal aus Wasser umkristallisiert wird. Smp. ca. 126°.

Bials Reagens (auf Pentosen). Eine Lösung von 1 g Orzin in 500 ccm 30%iger Salzsäure (spez. Gew. 1,149) wird mit 25 Tropfen offizineller Eisenchloridlösung versetzt.

Bougaults Reagens (auf arsenhaltige organische Körper). Eine Lösung von 20 g Natriumhypophosphit in 20 ccm Wasser wird mit 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,17) versetzt. Das Chlornatrium wird durch Glaswolle abfiltriert.

Bouveaults Tetrachlorhydrochinon-Reagens siehe Tetrachlorhydrochinon S. 958.

Brämers Reagens zum Nachweis von Gerbstoff siehe S. 377 Anm. 5.

Chromsäuregemisch nach Beckmann siehe S. 25.

Denigès Fuchsinbisulfitlösung siehe Fuchsinbisulfitlösung S. 954.

Denigès Merkurisulfat-Reagens (auf Aceton, Citronensäure u. a.). 5 g Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 20 ccm konzentierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser.

Denigès Methylglyoxal-Reagens siehe S. 366.

Diazoreagens (Ehrlich). I. 0,5 g Sulfanilsäure, 5 g Salzsäure, 100 ccm Wasser, II. ½%ige Natriumnitritlösung. Die Mischung von I und II wird nur frisch verwendet. Siehe auch S. 49.

Diazonitranilin siehe S. 366 Anm. 3.

Diphenylamin-Reagens nach Rothenfußer (auf Saccharose). 10%ige weingeistige Diphenylaminlösung 20 ccm, Eisessig 60 ccm, konzentrierte Salzsäure 120 ccm.

Diphenyldihydrazin-Reagens (Neuberg) zum Nachweis von Formaldehyd. Man löst eine Messerspitze Benzidin in wenig Salzsäure und läßt nach dem Erkalten unter Kühlung etwas Natriumnitritlösung zufließen. Sodann gießt man das Ganze in eine Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure. Nach einiger Zeit kocht man die Lösung mit etwas Tierkohle und filtriert.

Dragendorff-Krauts Reagens siehe Kaliumwismutjodid S. 952.

Erdmanns Reagens siehe S. 951.

Fehlingsche Lösung siehe Kupferlösung, alkalische.

E. Fischers Phenylhydrazinreagens siehe S. 957.

E. Fischer und Penzoldts Reagens auf Aldehyde siehe S. 114.

Fleigs Fluorescein-Reagens siehe das Folgende.

Fluorescein-Reagens nach Fleig. 0,23 g Fluorescein werden in 100 ccm 20%iger Kalilauge gelöst; man fügt 10 g feinpulverisiertes Zink hinzu und erhitzt unter beständigem Schütteln zum Kochen. Man filtriert heiß und bewahrt vor Licht geschützt in gelben Flaschen auf. Eventuell Zusatz einer kleinen Menge Zinkpulver.

Fröhdes Reagens siehe S. 951.

Fuchsinbisulfitlösung nach Denigès (zum Nachweis von Formaldehyd). Zu einer Lösung von 1 g Fuchsin im Liter Wasser gibt man 20 ccm ca. 38%ige Natriumbisulfitlösung (36—40° Bé) und nach 5—10 Minuten 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18). Die Lösung ist nach 1—2 Stunden fertig.

Fuchsinbisulfitlösung nach Große-Bohle (zum Nachweis von Formaldehyd). Man löst 1 g reines essigsaures oder salzsaures Rosanilin in etwa 500 ccm Wasser und setzt dieser Lösung eine wäßrige Lösung von 25 g kristallisiertem Natriumsulfit, sowie 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) zu; dann füllt man zu 1 Liter auf. Die Flüssigkeit ist nach einigen Stunden entfärbt und dann gebrauchsfertig.

Glyoxal-Schwefelsäure Denigès (auf Alkaloide). Eine frisch bereitete Mischung von 2 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 0,1 ccm einer wäßrigen 1%igen Glyoxallösung.

Hydrocörulignon-Reagens Moir (auf Blausäure). Eine verdünnte wäßrige Lösung von Hydrocörulignon wird mit ein wenig Kupferacetat und Essigsäure ersetzt. Vgl. auch S. 495 Anm. 1.

Hammarstens Reagens auf Gallenfarbstoffe siehe S. 894.

Hofmann-Höchtlens Nickelcyanür-Ammoniak siehe Nickelcyanür-Ammoniak S. 956.

Jungmanns Reagens. Ammoniakalische Phosphormolybdänsäure auf Arbutin siehe S. 802.

K. Koberts Phlorogluzin-Salzsäure siehe Phlorogluzin-Salzsäure S. 957.

Kupferacetatlösung nach Barfoed siehe Barfoeds Reagens S. 952.

Kupferlösung, alkalische:
1. Nach Fehling. I. 3,5 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser. II. 17,5 g Kaliumnatriumtartrat, 5 g Aetznatron in 50 ccm Wasser. Vor Bedarf werden gleiche Raumteile von I und II gemischt.
2. Nach Rosenthaler. Kupfersulfat 1,75 g, Glycerin (reinst) 5 g, Natriumcitrat 12,5 g, Natronlauge (15%ig) 10 g, Wasser zu 100 ccm.

Kupferlösung nach Pieraërts siehe Pieraërts Reagens S. 957.

Kupferlösung nach Schweitzer siehe Schweitzers Reagens S. 958.

Kupferlösung nach Sjollema siehe Sjollemas Reagentien S. 958.

Kupferlösung nach Soldaini siehe Soldainis Reagens S. 958.

Kuprolösung, ammoniakalische, nach L. J. von Nagy-Ilosvay (zum Nachweis von Acetylen). Man löst 0,75 g Kuprichlorid ($CuCl_2 . 3H_2O$) in einem 50 ccm-Kölbchen in wenig Wasser, tröpfelt 3 ccm Ammoniak (20—21% NH_3) zu, fügt dann 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Bei Anwendung von Kupfersulfat nimmt man 1 g von diesem, 4 ccm Ammoniak und 3 g Hydroxylaminhydrochlorid.

Labats Reagens siehe S. 727 Anm. 2.

Lafons Reagens (auf Glykoside). Man erwärmt die Substanz mit einer Mischung aus gleichen Teilen Weingeist und konzentrierter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu.

Leukomalachitgrünreagens (zum Nachweis von Blut). 0,05 g Leukomalachitgrünbase löst man in einem mit Glasstopfen verschließbaren Meßzylinder mit 10 ccm Eisessig und füllt nach einiger Zeit mit destilliertem Wasser auf 50 ccm auf. Nach 24 Stunden (Lichtabschluß!) soll die Lösung am empfindlichsten sein. Eine etwa vorhandene Färbung beseitigt man durch ein wenig Zinkstaub.

Leys Reagens siehe S. 126.

Liebermanns Reagens (auf Phenole). Eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 100 ccm Schwefelsäure. Siehe auch S. 665 Anm. 3.

Lintners Reagens (auf Salicylsäure) siehe S. 366 Anm. 5.

Merkurisulfat nach Denigès siehe Denigès Merkurisulfatreagens S. 953.

Methylglyoxalreagens Denigès siehe S. 366 Anm. 4.

Mandelins Reagens siehe S. 951.

Marmés Reagens siehe Kalium-Cadmiumjodid S. 951.

Marquis' Reagens siehe S. 951.

Meckes Reagens siehe S. 951.

Millons Reagens (auf Phenole und Eiweiß). Eine in der Kälte bereitete Lösung von Quecksilber im gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt.

Moirs Hydrocörulignonreagens siehe Hydrocörulignonreagens S. 954.

Nagy-Ilosvays Kuprolösung siehe Kuprolösung S. 955.

Naßes Reagens (auf Phenole). Unmittelbar vor dem Gebrauch versetzt man eine Lösung von Merkuriacetat mit einigen Tropfen einer 1%igen Lösung von Alkalinitrit und eventuell einigen Tropfen verdünnter Essigsäure.

Neßlers Reagens. Eine heiße Lösung von 1 Teil Quecksilberchlorid in 6 Teilen Wasser wird mit einer Lösung von 2,5 Teilen Jodkalium in 6 Teilen Wasser vermischt. Dann wird eine Lösung von 6 Teilen Aetzkali in gleichen Teilen Wasser zugesetzt und das Ganze auf 36 Teilen mit Wasser verdünnt.

Neubergs Diphenyldihydrazinreagens siehe Diphenylhydrazinreagens S. 953.

Nickelcyanür-Ammoniak (nach K. A. Hofmann und Höchtlen). Man löst 5 g kristallisiertes Nickelsulfat in 20 ccm Wasser und vermischt mit einer Lösung von 2,5 g reinstem KCN in 10 ccm Wasser, dann mit 20 ccm konzentriertem, wäßrigem Ammoniak. Nach ½stündigem Verweilen bei 0° wird über Glaswolle abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Nickellösung, ammoniakalische, siehe S. 449 Anm. 2.

Nitrohydroxylaminsaures Natrium Angeli (zum Nachweis von Aldehyden). Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 3 Atomen Natrium in absolutem Alkohol fügt man eine siedende alkoholische Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid. Das entstandene Natriumchlorid wird sofort mit der Saugpumpe abfiltriert und zu der erhaltenen klaren Flüssigkeit ein Molekül Aethylnitrat gegeben. Wenn nötig, kühlt man das Reaktionsgefäß in Wasser. Das sich ausscheidende weiße Pulver $Na_2N_2O_3$ wird gesammelt, mit Weingeist und Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Nitrososchwefelsäure nach Liebermann siehe S. 665 Anm. 3.

Nylandersche Wismutlösung siehe Wismutlösung S. 959.

Orzin-Salzsäure zum Nachweis von Pentosen siehe S. 180 und 181; nach Bial siehe Bials Reagens S. 953.

Phenolphthalinlösung, alkalische (zum Nachweis von Blausäure und Blut). Die Lösung von 0,5 g Phenolphthalein in 30 ccm Weingeist versetzt man in einer Porzellanschale mit Wasser bis zur leichten Trübung, dann mit 20 g Aetznatron und trägt dann Aluminiumpulver in kleinen Anteilen ein. Wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, füllt man mit ausgekochtem und unter Luftabschluß erkaltetem Wasser auf 150 ccm auf.

Zur Benützung als Reagenzpapier (auf Blausäure) hält man sich Papierstreifen vorrätig, die man durch Benetzen von Filtrierpapier mit einer Kupfersulfatlösung 1 : 2000 und nachheriges Trocknen hergestellt hat. Unmittelbar vor Gebrauch befeuchtet man sie mit der obigen Lösung (Thiéry).

Phenylhydrazinreagens (E. Fischer). Eine Lösung von 2 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 3 g Natriumacetat in 20 g Wasser.

Phlorogluzin-Salzsäure (K. Kobert) zum Nachweis von Allylgruppen. Eine Lösung von 1 g Phlorogluzin in 10 g Weingeist wird mit 90 ccm konzentrierter Salzsäure gemischt.

Phlorogluzin-Salzsäure zum Nachweis von Pentosen siehe S. 180.

Pieraërts Reagens (zum Nachweis von Fruktose). Zu einer Lösung von 12 g Glykokoll in heißem Wasser gibt man allmählich reines Kupferhydroxyd und erwärmt 5 Minuten im Wasserbad bis zur völligen Lösung; nach Abkühlen auf 60° gibt man 50 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzu, füllt mit Wasser auf 1 Liter auf und filtriert.

Pilotys Benzolsulfhydroxamsäure siehe Benzolsulfhydroxamsäure S. 952.

Quecksilberchloridlösung, alkalische (Sachsse). 18 g Quecksilberjodid, 25 g Jodkalium und 80 g Kaliumhydroxyd löst man mit Wasser zu 1 Liter.

Rieglers Reagens-p-Diazonitranilin siehe S. 366 Anm. 3.

Rothenfußers Diphenylaminreagens siehe Diphenylaminreagens S. 953.

Sanins Reagens (zum Nachweis von Gerbstoff) siehe S. 377 Anm. 4.

Scheiblers Reagens siehe Phosphorwolframsäure S. 952.

Schweitzers Reagens (zum Nachweis von Cellulose). Zur Lösung von 10 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 5 g Aetzkali in 50 ccm Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, ein wenig (vorsichtig) getrocknet und dann mit 20 g 20%iger Ammoniakflüssigkeit 1 Tag unter Umschütteln mazeriert.

Sjollemas Reagentien (zum Nachweis von Glykose). I. Lösung von 10 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser und Zusatz von so viel Ammoniak, daß der entstandene Niederschlag sich eben wieder löst. (Ueberschuß an Ammoniak vermeiden!)

II. Lösung von 5 g Kupferacetat in 100 ccm Wasser und weiter wie in I.

Soldainis Reagens (zum Nachweis von Glykose). 15 g gefälltes Kupfercarbonat löst man allmählich in der Wärme in einer Lösung von 416 g Kaliumbicarbonat in 1,4 Liter Wasser.

Nach Ost trägt man eine Lösung von 17,5 g kristallisiertem Kupfersulfat in eine Lösung von 250 g wasserfreiem (oder wenn wasserhaltig entsprechend mehr) Kaliumcarbonat und 100 g Kaliumbicarbonat ein und füllt zu 1 Liter auf.

Sonnenscheins Reagens siehe Phosphormolybdänsäure S. 952.

Stokessches Reagens (zur Reduktion von Blutfarbstoff). Weinsäure, Ferrosulfat je 1 Teil in 10 Teilen Wasser gelöst; auch noch Zusatz von Ammoniak verwendet.

Tetrachlorhydrochinon zum Nachweis von Fettsäuren (Bouveault). Eine wäßrige Suspension von Chloranil wird unter Vermeidung einer Temperatursteigerung mit SO_2 gesättigt und dies in Zwischenräumen von 24 Stunden 2—3mal wiederholt. Die Kristallmasse wird zuerst mit siedendem Wasser, dann mit Benzol ausgelaugt und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert.

Thiérys Phenolphthalin-Reagens siehe Phenolphthalinlösung S. 957.

Triformoxim-Schwefelsäure nach Lewin (zum Nachweis von Eiweißkörpern u. dgl.). Eine Lösung von 0,1—0,15 g Triformoxim (Trioximinomethylen Kahlbaum) $(H_2C:NOH)_3$ in 100 g roher Schwefelsäure (66° Bé).

Tollens Silberlösung (zum Nachweis von Aldehyden). Eine Lösung von 3 g Silbernitrat in 30 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. = 0,923) mischt man mit 30 ccm 10%iger Natronlauge.

Voisenets Reagens (zum Nachweis von Formaldehyd und Akrolein) siehe S. 118 u. 129.

1. 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1,18) + $^1/_{10}$ ccm 3,6%ige Lösung von Kaliumnitrit.

2. Man schlägt ein Eiweiß energisch mit 5—7 ccm destilliertem Wasser und filtriert unter Auspressen durch ein Tuch.

Wismutlösung Nylander (zum Nachweis von Glykose). Die Mischung von 2 g basisch-salpetersaurem Wismut und 4 g Kaliumnatriumtartrat wird durch gelindes Erwärmen in 100 g 10%iger Natronlauge gelöst. Absetzen lassen und durch Glaswolle filtrieren.

Schmelzpunkte (und Siedepunkte) der festen Körper

nach der Höhe der Schmelzpunkte geordnet.

a) Verbindungen mit C, H und C, H, O.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
15°	Glyoxal	51°
16,5°	n-Caprylsäure	236—237°
18°	n-Oktodecylen	179° (15 mm)
18,2°	Hexadekan	287,5°
19°	Bernsteinsäuredimethylester	195,2°
20,5°	Acetophenon	202°
22,5°	Heptadekan	303°
22,5° (21,6°)	Anethol	233° (232°)
24°	n-Dodecylalkohol	143,5° (15 mm)
24,2°	Palmitinsäureäthylester	184,5—185,5° (10 mm)
24,5°	Gadoleinsäure	—
25°	Melilotin	272°
25—27°	Myristopalmitoolein	—
27,5°	Margarinsäureäthylester	—
26°	1,3-Xylenol (4)	211,5° (i. D.)
28°	Oktadekan	317°
28—29°	Methylundecylketon	263°
29°	Essigsäure-d-Bornylester	227° (221°)
29°	Margarinsäuremethylester	—
29—30°	Brassidinsäureäthylester	oberhalb 360°
30°	Cheiranthussäure	—
	Apiol	294°
30° (31—31,5°)	o-Kresol	190,8°
31°	Trierucin	—
31,1°	Tricaprin	—
31,4° (30°)	n-Caprinsäure	268—270°
32°	Nonadekan	330°
32—33°	β-Terpineol	209—210° (752 mm)
32,5—33°	Lävulinsäure	250—253°
33°	Zimtalkohol	257,5°
33°	Guajakol	205°
33—34°	Petroselinsäure	—
33—34°	Erukasäure	264° (15 mm)
33—34°	Hypogäasäure	—
33,7°	Stearinsäureäthylester	—
35°	Gingkosäure	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
35°	α-Terpineol	217—218°
35—36°	p-Kresol	201,8°
35,5°	Trimethylessigsäure	163,8°
36°	Zimtsäuremethylester	263° (259—260°)
36,7°	Eikosan	205° (15 mm)
37°	Piperonal	263°
38°	Tetradecylalkohol	167° (15 mm)
39°	Zimtsäurebenzylester	350° (Zersetzung)
40°	Salicylsäure-p-Kresolester	—
40,4°	Heneikosan	215° (15 mm)
41—43°	Benzopersäure	—
42° (31—33°)	Oleopalmitostearin	—
42° (37—38°)	Oleodipalmitin	—
42°	Benzoesäureanhydrid	ca. 360°
42,5°	Salol	—
42—43°	Phenol	183°
43—44°	Menthol	212°
43,2°	p-Phthalsäurediäthylester	302° (i. D.)
43,6°	Laurinsäure	225° (100 mm)
44°	Zimtsäurecinnamylester	—
44,2°	Dokosan	224,5° (15 mm)
44—45°	Isoölsäure	—
44,5°	Elaidinsäure	—
44,5°	Laurinaldehyd	—
45—45,5°	Angelikasäure	185°
45—46°	o-Methoxyzimtaldehyd	ca. 295°
45—46°	Oleodistearin	—
46°	Glykolmonobenzoat	—
46,4°	Trilaurin	—
47,4°	Trikosan	234° (15 mm)
48°	Eläomargarinsäure	—
48° (45,5°)	Thymochinon	232°
48—48,5°	Benzophenon	305,9°
48—49° (?)	Behensäureäthylester	—
48,7°	Hydrozimtsäure	279—280°
49—50°	β-Oxybuttersäure	—
49,5°	Cetylalkohol	344°
50,5°	Tairinsäure	—
51°	Kamphen	160°
51,1°	Tetrakosan	243° (15 mm)
51,2°	Stearolakton	—
51,5°	Thymol	231,8°
51—52°	Pyrogalloldimethyläther	253°
52,5°	Arachinsäureäthylester	—
52,5°	Myristinaldehyd	—
53,5°	Palmitinsäurecetylester	—
53,8°	Myristinsäure	—
53,9°	Pentakosan	282—284° (40 mm)
54°	Oxalsäuredimethylester	163,3°
56°	Patschulikampfer	266—271°
56,5° (55°)	Trimyristin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
56,9°	Hexakosan	294—296° (40 mm)
57°	Ficocerylsäure	—
58°	Ceroten	—
58°	Stearodipalmitin (aus Schweinefett)	—
58°	p-Methoxyzimtaldehyd	173—176° (14 mm)
58,5°	Palmitinaldehyd	—
59°	Benzoesäureguajakolester	—
59°	Atraktylol	290—292°
59°	Oktadecylalkohol	210,5° (15 mm)
59—60°	Cerotinsäureäthylester	—
59,5°	Heptakosan	270° (15 mm)
60°	α-Stearodipalmitin	—
ca. 60°	Filmaron	—
60,4°	Hydnocarpussäure	—
60,5°	Margarinsäure	280,5° (100 mm)
61°	Asaron	—
61,6°	Oktakosan	310—312° (50 mm)
62°	Isocerylalkohol	—
62°	Melen	—
62—63°	Nonakosan	346—348° (40 mm)
62,6°	Palmitinsäure	271,5° (100 mm)
63,3°	β-Palmitodistearin	—
63,5°	Stearinaldehyd	—
64,5°	Tiglinsäure	198°
65°	1,2-Xylenol (4)	225° (i. D. 757 mm)
65°	Salicylsäureguajakolester	—
65,5° (61—62°)	Tripalmitin	—
65,6°	Triakontan	—
67°	Cumarin	290—290,5°
67—68°	Euphorbon	—
68°	1,3-Xylenol (5)	219,5°
68,5°	α-Palmitodistearin	—
68—69°	Carnaubylalkohol	—
68—70°	Psyllostearylalkohol	—
68—75°	Dioxyaceton	—
68,4°	Hentriakontan	302° (15 mm)
68,5—69,5°	Chaulmugrasäure	—
69,3°	Stearinsäure	291° (100 mm)
69,5—70°	Laktarsäure	—
69,8° (71°)	Dotriakontan	310° (15 mm)
ca. 70°	Cubebenkampfer	—
70—71°	Benzoesäure-p-Kresolester	—
71°	Pisangcerylsäure	—
71—72°	Tetratriakontan	366—368° (50 mm)
71,8°	Tritriakontan	—
72°	β-Naphtholmethyläther	274°
72°	Palmitinsäuremyricylester	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
72°	α-Krotonsäure	185°
72,1° (73°)	Tristearin	—
72,5°	Carnaubasäure	—
73°	Melissinsäureäthylester	—
73—74°	Coniferylalkohol	—
74°	Salicylsäure-m-Kresolester	—
74,7°	Pentatriakontan	331° (15 mm)
75°	1,2-Xylenol (3)	218° (i. D.)
76°	Tribenzoylglycerin	—
76°	Glykosal	—
76°	Hexatriakontan	—
76,5°	Phenylessigsäure	265,5°
77°	Arachinsäure	—
77,5°	Hyänasäure	—
78°	Pisangcerylalkohol	—
79°	Cerylalkohol	—
79—80°	Durol	189—191°
80° (78—79°)	Glykolsäure	—
80°	Naphthalin	218°
80—80,5°	Lignocerinsäure	—
80—81°	Vanillin	285°
82°	Saligenin	—
82°	Tarchonylalkohol	—
82°	Cerotinsäurecerylester	—
82°	Geocerinsäure	—
82,5°	Cerotinsäure	—
82—83°	Melilotsäure	—
82—83° (85°)	Behensäure	—
84°	Sabinsäure	—
84°	Kessylalkohol	300—302°
85—86°	d-Cedrol	290—292°
86°	Montansäure	—
86—87°	i-Cedrol	290—292°
86—90°	Kohlensäureguajakolester	—
87°	Laktarinsäure	—
87—88°	Lanopalminsäure	—
88°	Myricylalkohol	—
89°	Cyclogallipharsäure	—
91° (88°)	Melissinsäure	—
91°	Guajol	288°
92°	β-Lupulinsäure	—
92—93°	Coccerinsäure	—
93°	Tyrosol	310°
94°	Matikokampfer	—
94° (105°)	Rhamnose	—
94—95°	Psyllostearylsäure	—
95°	Salicylsäure-β-Naphtholester	—
95°	Juniperussäure	—
95°	Fruktose	—
95—96°	Koprosterin	—
95—97°	Glykolaldehyd	—
96°	α-Naphthol	278—280°
97°	β-Hydrojuglon	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
97,5°	Glutarsäure	302—304°
98,5°	Reten	390°
99—100°	Phenanthren	340° (i. D.)
100°	l-Aepfelsäure	—
101°	Digitoxose	—
101—104°	Coccerylalkohol	—
102°	Adonit	—
102,5°	Dimyricyl	—
102,5°	Mekonin	—
103°	Acenaphthen	277,5° (i. D.)
103—105°	Perezon	—
103,5°	Benzoylperoxyd	—
103,5—103,8°	Glykol des Carnaubawachses	—
104°	Brenzkatechin	245°
104°	Santalin	—
104—105°	Ledumkampfer	282—283°
104—105°	Lanocerinsäure	—
106,5—108°	Orzin (wasserfrei)	287—290°
107,5° (106°)	Azelainsäure	286,5° (100 mm)
109—110°	Fluoranthen	—
110°	Benzoesäure-β-Naphtholester	—
110—111°	Sorbit	—
110—111° (118°)	Resorzin	277°
112—113°	Fluoren	293—295° (i. D.)
114° (112°)	Brassylsäure	—
114°	Asarylaldehyd	—
114—115°	Dioxyweinsäure	—
115°	Acetovanillon	295—300°
115° (?)	Helenin	—
115—116°	p-Oxybenzaldehyd	—
115—116°	Euphorbon	—
115—120°	β-Naphthochinon	—
115,7°	Chinon	—
116° (105°)	Pimelinsäure	272° (100 mm)
117°	Podophyllotoxin	—
117—118°	Tropasäure	—
117,5°	Terpinhydrat	—
118°	i-Mandelsäure	—
118°	Hexamethylendicarbonsäure	—
118—120°	Galaktose	—
121,4°	Benzoesäure	249,2°
122°	Gentiopikrin	—
123°	Dodekamethylendicarbonsäure	—
123°	β-Naphthol	285—286°
124°	Aspidin	—
124°	Thapsiasäure	—
124° (110°)	Monomethylendicarbonsäure	—
125°	Naphthoresorzin	—
125°	α-Naphthochinon	—
125—126°	Cubebin	—
125,5—127°	Dekamethylendicarbonsäure	245° (10 mm)
126°	Erythrit	329—331°

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
128°	o-Phthalsäureanhydrid	(276°) 284,5°
128—129°	p-Hydrocumarsäure	—
130°	Cotoin	—
130°	Zimtsäureguajakolester	—
130—132°	d-Zuckersäureanhydrid	—
131°	Monoacetylpyrogallol	—
132°	d-Mannose	—
132° (130°)	Maleinsäure	—
132,5—133,5°	Pyrogallol	—
132,8°	d- und l-Mandelsäure	—
133°	Zimtsäure	300°
134° (132°)	Malonsäure	—
134—136°	Resaldol	—
134,5° (133,5°)	Sebacinsäure	294,5° (100 mm)
134,5° (143°)	Sorbinsäure	228°
135° (120—121°)	Aethylidenbernsteinsäure	—
135—140° (154°)	l-Xylose	—
137°	Acetylsalicylsäure	—
137—138°	Isocholesterin	—
137,5°	Sitosterin	—
138°	Glyzerose	—
140—143°	Mesoweinsäure	—
140—146°	Antiarol	—
140—150°	l-Pimarsäure	—
140,5°	Oxyhydrochinon	—
141—142° (140°)	Korksäure	279° (100 mm)
141—143°	Dioxystearinsäure	—
141,5—142°	Agaricinsäure	—
142°	Sitosterin aus Rüböl	—
142°	Embeliasäure	—
143°	Diacetylphenolphthalein	—
144°	Fungisterin	—
144°	Rhodeose	—
145—148°	Glykoheptonsäurelakton	—
146° (140°)	Antiarol	—
146°	Glykose	—
146—148°	Barbaloin	—
146,5—147°	Homogentisinsäure	—
147—148°	Salicylosalicylsäure	—
148°	Brassicasterin	—
148°	p-Oxyphenylessigsäure	—
148°	Glycerincarbonat	—
148—149°	Pyren	über 360°
148—150°	Melecitose	—
148,5°	Cholesterin	—
150°	Mekonsäure	—
150—155°	Gitalin (wasserfrei)	—
ca. 150°	Convolvulin	—
150°	Manna-Trisaccharid	—
150°	Juglon	—
150° (153—154°)	Protokatechualdehyd	—
152°	Paracotoin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
153° (148°)	Adipinsäure	265° (100 mm)
153—154°	Zitronensäure	—
153—154°	Abietinsäure	—
154°	d-Sorbinose	—
156—157°	Salicylsäure	—
157—158°	Anemonin	—
158—160° (u. 175°)	Methylarbutin	—
160°	l-Arabinose	—
160°	α-Kosin	—
ca. 160°	Saccharose	—
160,5°	Maltol	—
161,5°	Chinasäure	—
163—164°	Arbutin	—
163,5—164,5°	i-Arabinose	—
ca. 164°	Inulin	—
165°	Ergosterin	—
165°	Triacetylpyrogallol	—
165—166°	Mannit	—
167,5—168°	Carotin	—
168°	Quercitrin (wasserfrei)	—
168°	Calameon	—
168—170°	Weinsäure	—
169°	α-Hydrojuglon	—
169—170° (dann 235°)	k-Strophanthidin	—
170°	Stigmasterin	—
170°	Santonin	—
ca. 170°	k-Strophanthin	—
170—171°	Phloridzin (wasserfrei)	—
172° (169°)	Hydrochinon	285°
172°	Xanthophyll	—
172,5°	i-Kampfer	—
173°	Siriusgelb	—
175—177°	Katechin	—
175—178°	Glykuronsäure	—
176° (170°)	k-Strophanthin	—
176,5° (178,75°)	d-Kampfer	204° (209,1°)
180°	Populin	—
180°	Phloretin	—
180—190°	d-Mannozuckersäure	—
181—181,5°	α-Amyrin	—
183°	Curcumin	—
184—186°	Condurangin	—
184,5°	Filixsäure	—
185°	Coniferin	—
185°	Gentiogenin	—
185°	Aethylenbernsteinsäure	235° (Abspaltung von Wasser)
185—187°	Tartronsäure	—
186°	Irigenin	—
187°	Kampfersäure	—
187—188°	g-Strophanthin	—
187—190°	Tannigen	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
188—190°	Rutin	—
188,5°	Dulcit	—
189,5° (186—187°)	Oxalsäure (wasserfrei)	—
190—192°	Istizin	—
190—195°	Gentiobiose	—
191° (186°)	Akonitsäure	—
191,5° (189°)	Bixin	—
193—194°	β-Amyrin	—
196°	Chrysophansäure	—
197°	Cholsäure	—
198—199°	Skopoletin	—
199° (194°)	Protokatechusäure	—
199—200°	Pikrotoxin	—
ca. 200°	Aeskulin	—
ca. 200° (Zers.)	Daphnin	—
200°	Rottlerin	—
200°	m-Oxybenzoesäure	—
201°	Salizin	—
203°	Trehalose (wasserfrei)	—
203°	Natalaloin	—
203°	o-Phthalsäure	—
203—204°	Borneol	212°
203,5°	Laktose	—
204°	Chrysarobin	—
205°	Glycyrrhizin	—
205°	Acetophenon	202° (i. D.)
205—206°	Traubensäure	—
206—208°	Anhydromethylencitronensäure	—
207—208° (202°)	Cumarsäure	—
207—208°	Chlorogensäure	—
208°	Iridin	—
209—210°	Gentianose	—
209—211°	Faradiol	—
210°	Glycyrrhetin	—
210°	Lupeol	—
210—211°	d-Pimarsäure	—
210—211°	Quassiin	—
210—212°	Digitaligenin	—
212°	Isoborneol	—
213°	Kaffeesäure (wasserfrei)	—
213—214° (210°)	p-Oxybenzoesäure	—
216—219°	Anhydrodigitaligenin	—
216,5°	Anthracen	351°
217°	Digitalin	—
218° (210°)	Cantharidin	—
218°	Skopolin	—
219°	Verbascose	—
219—220°	Phlorogluzin	—
223°	Homoeriodictyol	—
223—224°	Aloe-Emodin	—
224°	Loganin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
225° (211—212°)	Schleimsäure	—
225°	Digitonin	—
225° (223—224°)	Umbelliferon	—
225°	i-Inosit	—
226°	Hesperetin	—
228°	Apiin	—
ca. 230°	Tannoform	—
234°	d-Quercit	—
236°	Digitoxigenin	—
237°	Luteolin	—
239—240°	Gallussäure (wasserfrei)	—
244°	β-Nitroalizarin	—
245—246°	Digitoxin	—
246—247°	Carvacrolphthalein	—
250°	Chrysen	—
ca. 250°	Digitogenin	—
250—253°	Phenolphthalein	—
251°	Betulin	—
251°	Hesperidin	—
252°	Betulin	—
253°	Purpurin	—
253—256°	Daphnetin	—
255°	Frangula-Emodin	—
255°	Anhydrogitalin	—
256—257°	α-Hederin	—
265°	Urson	—
265°	Gitin	—
267°	Eriodictyol	—
ca. 270°	Aesculetin	—
271—272°	Gitogenin	—
275°	β-Chinolincarbonsäure	—
285—286°	Anthrachinon	379—381°
286—287° (geschl. Röhre)	Fumarsäure	—
289—290°	Alizarin	—
290°	Morin	—
292°	Apigenin	—
310°	Diresorzin	—
310°	Quercetin	—
325—326°	α-Hederagenin	—
327°	Luteolin	—
348,5°	m-Phthalsäure	—
364°	Picen	518—520°

b) Verbindungen mit C, H, N und C, H, N, O.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
13°	Anthranilsäureäthylester	266—268°
13°	Nitroglyzerin	—
15,5°	2-Aminoxylol (1,4)	213,5°
16°	m-Nitrotoluol	230—231°

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
18,5—19,5°	N-Methylanthranilsäuremethylester	256°
23—24°	Putrescin	158—160°
24°	Isochinolin	—
25,5° (24,5°)	Anthranilsäuremethylester	127° (11 mm)
26°	Damascenin	—
38—40°	Ephedrin	255°
41°	Dimethyl-p-phenylendiamin	262,3° (i. D.)
41—42°	Cyanamid	—
42—43°	Thallinbase	—
44°	d-Lupanin	—
44,2°	o-Nitrophenol	214°
45°	p-Toluidin	—
49°	4-Aminoxylol (1,2)	226°
49°	Tropakokain	—
49—50°	Tetraäthylammoniumhydroxyd	—
50°	Aethylurethan	184°
50°	α-Naphthylamin	300°
51°	Tetramethyl-p-phenylendiamin	260°
52°	Indol	253—254°
52° (48°)	2,5-Dinitrotoluol	—
54°	p-Nitrotoluol	238°
56°	Diphenylamin	310°
56°	i-Scopolamin	—
57—58°	Methylurethan	177°
57,2° (56°)	p-Anisidin	246°
57,5°	1,2,4-Trinitrobenzol	—
58—59°	Nitrosophenylhydroxylamin	—
59°	l-Scopolamin	—
59°	Acitrin	—
61°	α-Nitronaphthalin	304°
63°	m-Phenylendiamin	282—284° (i. D.)
63°	Tropin	—
64°	p-Toluylendiamin	273—274°
64—65°	Cycloform	—
64—65,5°	Astrolin	—
64,5°	Capsaicin	—
65°	Paracodin	—
66,5°	1,8-Naphthylendiamin	—
67—68°	Lupinin	255—257°
68°	s-Pseudocumidin	234—235°
68—70°	Emetin	—
70,5°	2,4-Dinitrotoluol	—
72°	Apolysin	—
73—74°	Propäsin	—
75°	o-Oxychinolin	266,6°
76°	Hedonal	215°
76°	Kairin	—
76—77°	Oxylupanin	—
77,5°	1,6-Naphthylendiamin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
80,6°	α-Trinitrotoluol	—
82°	Acetamid	222°
82°	Taxin	—
83—86°	Aponal	—
83,5°	Dinitro-p-kresol	—
86—87° (85,8°)	Dinitro-o-kresol	—
86—88°	Thermodin	—
87°	Neurodin	—
87,8°	p-Nitrosodimethylanilin	—
90—91°	Tetramethyldiamino-p,p-diphenylmethan	—
90—91°	Anästhesin	—
91°	m-Dinitrobenzol	297°
92°	Salipyrin	—
93,5—98,5°	Homatropin	—
95°	Phenocollbase	—
95°	Euchinin	—
95° (93,5°)	Skatol	265—266° (i. D.)
95°	Orexin	—
95—96°	1,2-Naphthylendiamin	—
96° (93°)	m-Nitrophenol	—
96°	1,3-Naphthylendiamin	—
96—97°	Trinitrobutyltoluol	—
97°	Flavanilin	—
98°	Cocain	—
98—99°	Kryofin	—
102°	Aminoazotoluol	—
102—103°	o-Phenylendiamin	256—258° (i. D.)
102—104°	Methylacetanilid	245°
104°	Piperazin	146°
104°	γ-Trinitrotoluol	—
104—105°	Cephaëlin	—
105°	Lysidin	—
105—106°	2,4,6-Trinitro-m-kresol	—
105—106° (103—105°)	Physostigmin	—
107°	Akridin	—
108,5°	Hyoscyamin	—
109°	Pyramidon	—
109,5°	α-Nitroso-β-naphthol	—
110°	Chitosamin	—
110—115°	Dioninbase	—
111—112°	β-Naphthylamin	294°
112°	β-Trinitrotoluol	—
113° (111—112°)	Antipyrin	—
114°	p-Nitrophenol	—
115°	Dimethylaminoazobenzol	—
115—115,5°	Atropin	—
116—117°	Hydrastinin	—
116,5°	Pikrolonsäure	—
116,5°	o-Dinitrobenzol	—
117—118°	Pseudoephedrin	—
117—120° (113—114°)	Acetanilid	303,8°
117,5°	1,7-Naphthylendiamin	—
117,5°	Chrysoidin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
117,8°	Hordenin	—
118°	Laktophenin	—
120°	1,4-Naphthylendiamin	—
120°	Triphenin	—
121°	Holocainbase	—
121—122°	1,3,5-Trinitrobenzol	—
122,5°	Pikrinsäure	—
124—125°	β-Naphthylhydrazin	—
125—126°	Succinimid	287—288°
126° (Zers.)	p-Nitrosophenol	—
126—127°	Phenylglykokoll	—
127°	Methacetin	—
127°	Triphenylamin	—
127,5—128° (122°)	Benzidin	400—401° (740 mm)
128°	Piperin	—
129°	Apolysin (wasserfrei)	—
129—130°	Tetranitromethylanilin	—
130—132°	Harnstoff	—
130—132°	Peroninbase	—
132°	Eseridin	—
132°	Malachitgrünbase	—
132°	Hydrastin	—
132—133°	Cotarnin	—
132—133°	l-Canadin	—
134°	Laurotetanin	—
134—135°	Phenacetin	—
134,5—136° (137°)	Pikolinsäure	—
135—136°	Chelidonin	—
136°	Auramin	—
138°	2,4-Dinitro-α-naphthol	—
138—140° (133°)	Glykocholsäure	—
141°	Linamarin	—
141—142°	Cyanamid	—
142° (110—111)	Orthoform	—
142°	2,4-Dinitroresorzin	—
144°	Berberin	—
144—145°	o-Aminobenzoesäure	—
145°	Proponal	—
ca. 145°	Colchicin	—
145—148°	Buxin	—
147°	p-Phenylendiamin	267°
147°	p-Nitranilin	—
147°	Papaverin	—
150—155°	Veratrin	—
152—153°	Cytisin	—
155°	Codein	—
156° (wasserfrei)	Chinaldinsäure	—
157°	p-Nitrophenylhydrazin	—
159°	2,7-Naphthylendiamin	—
160°	Gelsemin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
161°	p-Oxyphenyläthylamin	179—181° (8 mm)
163°	Eumydrin	—
163—164°	Cupferron	—
169°	Hygrinsäure	—
169—170°	Diphenylcarbazid	—
170°	Narcein	—
170—172°	Luminal	—
171—173°	Heroin	—
171,5°	Chinidin	—
171—172°	p-Dinitrobenzol	—
171—172°	Dipropäsin	—
172°	Hydrochinin	—
173°	Dulcin	—
174° (170°)	o-Aminophenol	—
174°	m-Aminobenzoesäure	—
174,6°	Chinin (wasserfrei)	—
175—176°	Glykocholeinsäure	—
175,5°	2,4,6-Trinitroresorzin	—
176°	Narkotin	—
178°	Brucin (wasserfrei)	—
180°	Bebeerin	—
180°	Vicin	—
181°	Citrophen	—
183—184°	Maretin	—
184°	p-Aminophenol	—
185—186°	Acetylaminoazotoluol	—
186—187°	p-Aminobenzoesäure	—
187—188°	Salophen	—
188—189°	Epinin	—
189°	Nitron	—
189°	Aristochin	—
189,5°	1,5-Naphthylendiamin	—
191°	Veronal	—
192°	Amenylbase	—
193°	Thebain	—
197°	Cholsäure	—
197—198°	Akonitin	—
198°	Ekgonin	—
ca. 200°	Pilokarpin	—
200—201° (197—198°)	Isatin	—
203°	Neopyrin	—
205°	Dicyandiamid	—
205—206°	Aspidospermin	—
206,5°	Cinchonidin	—
ca. 207°	Protopin	—
207°	Solanidin	—
207—207,5°	Arginin	—
208,5°	α-Pyrrolcarbonsäure	—
ca. 210°	Amygdalin	—
ca. 210°	Atophan	—
210—212° (201—202°)	Pseudakonitin	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
212°	Curin	—
212°	Adrenalin	—
213°	Sanguinarin	—
216°	2,6-Naphthylendiamin	—
216—217°	Tetranitroanilin	—
218°	Trigonellin	—
218°	Kryptopin	—
219°	Ergotinin	—
220—222° (206—209°)	l-α-Prolin	—
224—225° (213°)	d-Glutaminsäure	—
226—227°	l-Asparagin	—
228°	l-Serin	—
228—229° (232°)	Nikotinsäure	—
ca. 230°	Morphin	—
231°	Allantoin	—
232—236°	Glykokoll	—
233°	Methyltyrosin	—
234—234,5°	Johimbin	—
234—235°	Coffein	—
235°	Chinolingelb	—
235°	Phenylrosindulinbase	—
235° (Zers.)	Kreatinin	—
238°	Carbazol	338°
238° (Zers.)	Hexanitrodiphenylamin	—
243° (Zers.)	Turicin, Betonicin	—
244°	β-Nitroalizarin	—
245—246° (234°)	Dimethylglyoxim	—
250°	Cinchonin	—
250—260°	Solanin	—
253° (Zers.)	Histidin	—
254°	Cinchoninsäure	—
263—264°	Chelerethrin	—
268°	Theophyllin	—
268°	Strychnin	—
268°	Pyrokoll	—
270°	Alizarinblau	—
270—274° (geschl. Röhre)	Asparaginsäure	—
275°	β-Chinolinmonocarbonsäure	—
280° (geschl. Röhre)	d-Isoleuzin	—
280° (geschl. Röhre)	Dioxyphenylalanin	—
ca. 282°	Caprin	—
283°	l-Phenylalanin	—
289°	l-Tryptophan	—
293—294° (geschl. Röhre)	l-Leuzin	—
297°	d-Alanin	—
297° (Zers.)	Isobebeerin	—
314—318°	l-Tyrosin	—
315° (geschl. Röhre)	Valin	—
315° (geschl. Röhre)	Isonikotinsäure	—
326° (321°)	Thymin	—
338°	Uracil	—
360—365°	Adenin	—
390—392°	Indigo	—
470—500°	Indanthren	—

c) Halogenhaltige Verbindungen.

I. Chlorverbindungen.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
	α) Mit C, H, Cl und C, H, Cl, O.	
16°	1,24-Trichlorbenzol	213° (207—208°)
28,5°	m-Chlorphenol	214° (i. D.)
37°	p-Chlorphenol	217°
45—46°	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	254°
49,2°	Trichlorisopropylalkohol	—
50—51°	1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	246°
53°	p-Dichlorbenzol	173,7° (i. D.)
53—54°	1,2,3-Trichlorbenzol	218—219°
55°	Trichloressigsäure	195°
56° (50°)	Chloralalkoholat	114—115°
57°	Chloralhydrat	97,5°
62°	Monochloressigsäure	185—187°
63,4°	1,3,5-Trichlorbenzol	208,5°
66° (52—53°)	6-Chlor-Kresol (3,1)	235,9°
67—68°	2,4,6-Trichlorphenol	243,5—244,5°
78°	Butylchloralhydrat	—
85—86°	Pentachlorbenzol	275—277°
96—97°	Trichlorpseudobutylakohol	—
98—99°	Adurol	—
103°	Hexachlortoluol	325—327°
140—141°	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	243—246°
185° (184°)	Hexachloräthan	—
218°	Pentachlortoluol	301°
226°	Hexachlorbenzol	326°
	β) Stickstoffhaltig.	
	Hydrochloride von Basen.	
156°	Novocain	—
ca. 170°	Alypin	—
175°	Stovain	—
176°	Acoin	—
189°	Holocain	—
268°	Eucain B	—
188°	β-Chloromorphid	—

II. Bromverbindungen.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
	α) Mit C, H, Br und C, H, Br, O.	
28,5°	p-Bromtoluol	183,5°
32—33°	m-Bromphenol	236—236,5°
44°	1,2,4-Tribrombenzol	275—276°
53,5°	Bromalhydrat	—
56—57°	Pentabromäthan	210° (300 mm)
63—64°	p-Bromphenol	238°
74—75°	Zebromal	—
ca. 75°	Adamon	—
87,4°	1,2,3-Tribrombenzol	—

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
89,3°	p-Dibrombenzol	219°
92,5°	Tetrabrommethan	188—189°
95° (93—94°)	2,4,6-Tribromphenol	—
98,5°	1,2,3,5-Tetrabrombenzol	329°
119,6°	1,3,5-Tribrombenzol	278°
132—134°	Tribromphenolbrom	—
159—160° (158°)	Pentabrombenzol	—
177—178°	1,2,4,5-Tetrabrombenzol	—
210—215°	Hexabromäthan	—
285,5° (282°)	Pentabromtoluol	—
Über 315°	Hexabrombenzol	—
	β) Stickstoffhaltig.	
66—67°	Neuronal	—
105—106°	p-Bromphenylhydrazin	—
117—118° (115°)	Adalin	—
125°	Diogenal	—
149—150°	Phenoval	—
153—155°	Achibromin	—
154° (147°)	Bromural	—
156—158°	Euporphin	—
261°	Eucodin	—
265—266°	Morphosan	—

III. Jodverbindungen.

α) Mit C, H, J und C, H, J, O.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
24,1°	Benzyljodid	—
27°	o-Dijodbenzol	286,5°
35°	p-Jodtoluol	211,5°
40°	m-Jodphenol	—
40,4° (38°)	m-Dijodbenzol	284,7°
43°	o-Jodphenol	—
49°	Jodostarin	—
81—82°	Aethylenjodid	—
91,4°	1,2,4-Trijodbenzol	—
93—94° (92°)	p-Jodphenol	—
95°	Methyljodoform	—
116°	1,2,3-Trijodbenzol	—
119°	Jodoform	—
129,4°	p-Dijodbenzol	285°
136° (114°)	1,2,3,4-Tetrajodbenzol	—
148°	1,2,3,5-Tetrajodbenzol	—
158° (156°)	2,4,6-Trijodphenol	—
165°	1,2,4,5-Tetrajodbenzol	—
172°	Pentajodbenzol	—
182—184°	1,3,5-Trijodbenzol	—
192° (187°)	Dijodoform	—
340—350°	Hexajodbenzol	—
	β) Stickstoffhaltig.	
156°	Achijodin	—
177—178°	Vioform (auch Cl-haltig)	—
180°	Jodival	—

d) Schwefelverbindungen.

Schmelzpunkt	Substanz	Siedepunkt
	α) Ohne N und Halogen.	
76—77°	Trional	—
89°	Tetronal	—
127—128° (126°)	Sulfonal	—
	β) Mit N.	
34°	Methylsenföl	119°
78,4° (74°)	Thiosinamin	—
95°	Plejapyrin-para	—
126—127°	Sinigrin	—
138,5—140°	Sinalbin (wasserfrei)	—
172° (167°)	Thioharnstoff	—
220° (Zersetzg.)	Saccharin	—
258—261°	l-Cystin	—
280° (Zers. ohne Schmelzen)	p-Sulfaminbenzoesäure	—
Oberhalb 280°	Thioindigo	—
	γ) Mit Halogen.	
69°	p-Toluolsulfochlorid	145—146° (15 mm)

Siedepunkte (und Schmelzpunkte) der Flüssigkeiten
nach der Höhe der Siedepunkte geordnet.

a) Verbindungen mit C, H und C, H, O.

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
9,5°	Pentan tertiär	— 20°
10,2°	Isobutan	—
11°	Methyläthyläther	—
20,8°	Acetaldehyd	— 124,6°
21,2°	Isopropyläthylen	—
28°	Isopentan	—
31—32°	Methyläthyläthylen	—
32,3° (31,75°)	Ameisensäuremethylester	—
34,6°	Aethyläther	—
36°	Isopren	—
36,15°	Pentan	— 147,5°
36,8° (753 mm)	Trimethyläthylen	—
39°	n-Amylen	—
45,5°	Methylal	—
48,8°	Propylaldehyd	—
49,6—49,7°	Hexan tertiär	—
50,2—50,8°	Pentamethylen	—
52,5°	Acrolein	—
54,4° (54,05°)	Ameisensäureäthylester	—
56,3°	Aceton	—
57,5° (56,95°)	Essigsäuremethylester	—
58°	2,3-Dimethylbutan	—
62°	Isohexan	—
63—64° (61°)	Isobutyraldehyd	—
63—65° (748 mm)	3-Methylpentan	—
64,7°	Methylalkohol	— 94,9°
69°	Hexan	— 93,5°
69°	n-Hexylen	—
71°	β-γ-Dimethylbutadien	—
71,5—72° (765 mm)	Hexin	—
72°	Methylglyoxal	—
73—74°	n-Butyraldehyd	—
77,15°	Essigsäureäthylester	—
78,4°	Aethylalkohol	— 117,3°
79,6°	Methyläthylketon	— 85,9°

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
80,4°	Benzol	+ 5,4°
80,85°	Hexamethylen	4,7° (6,4°)
82,8°	Isopropylalkohol	— 86°
82,9°	Trimethylcarbinol	+ 25—25,5°
83—84°	Tetramethylpropan	—
83,6°	Allylformiat	—
87,5—88°	Diacetyl	—
90,3°	Isoheptan	—
92°	Essigsäureisopropylester	—
92,5°	Isovaleraldehyd	—
93,5° (95°)	Methylisopropylketon	—
95° (98—99°)	Heptylen	—
96,6°	Allylalkohol	—
97,4°	Propylalkohol	— 127°
98,3°	Heptan	—
99,1° (98,8°)	Propionsäureäthylester	—
99,5°	Methyläthylcarbinol	—
100,2° (751 mm)	Methylcyclohexan	— 146°
100,8°	Ameisensäure	+ 8,6° (8,35°)
101—102° (98,5°)	Acrylsäureäthylester	—
101,7°	Methylpropylketon	—
101,8°	Dimethyläthylcarbinol	— 12,5°
102° (101,6°)	Essigsäurepropylester	—
102,3°	Buttersäuremethylester	—
102,7°	Diäthylketon	—
103—103,5° (105°)	Allylacetat	—
103,4°	n-Valeraldehyd	—
104°	Aethylal	—
106°	Pinakolin	—
108—112°	Heptin	—
108,15°	Isobutylalkohol	—
110,7°	Toluol	— 93,2°
112,5°	Methylisopropylcarbinol	—
113°	Tertiärbutylcarbinol	+ 52—53°
116° (116,5°)	Essigsäureisobutylester	—
116,5°	Diäthylcarbinol	—
117°	n-Butylalkohol	— 80°
118,1° (117,9°)	Essigsäure	+ 16,6°
118,5—119,5°	Methyl-n-propylcarbinol	—
119,9°	Buttersäureäthylester	—
120° (744 mm)	1,3-Dimethylcyclohexan	—
123°	Oktylen	—
123,3°	Ameisensäureisoamylester	—
125° (124,4°)	Essigsäure-n-butylester	—
125,8°	Oktan	— 98,2°
126° (123,7°)	Diisopropylketon	—
127,9°	n-Capronaldehyd	—
128,7°	Amylalkohol aktiv	—
130—132° (745 mm)	Oktin	—
131,6°	Isobutylcarbinol	—

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
134,3°	Isovaleriansäureäthylester	—
136°	β-Krotonsäureäthylester	—
136°	Aethylbenzol	— 93,2°
137,8°	n-Amylalkohol	—
137,9°	Essigsäureanhydrid	—
138°	p-Xylol	+ 15°
138,5—139°	Essigsäureisoamylester	—
138,9°	m-Xylol	— 53 bis — 54°
140—145°	Propiolsäure	—
140,7°	Propionsäure	— 22° (— 36,5°)
140,8—141° (139—140°)	Acrylsäure	+ 13°
141,5°	Angelikasäureäthylester	—
141,9°	o-Xylol	— 28 bis — 28,5°
142—143°	α-Krotonsäureäthylester	—
144° (141—142,5°)	Dipropylketon	—
144°	Methylisoamylketon	—
145—146°	Orthoameisensäureäthylester	—
145,5—146°	Styrol	—
147,6°	Essigsäure-n-amylester	—
149,5°	Nonan	— 51°
150°	Nonylen	—
150—152°	Isodekanaphthen	—
150—153°	Hexahydrocumol	—
151—152° (148,5—149,5°)	Methyl-n-amylketon	—
152,5—153°	Cumol	—
154° (155,5°)	Isobuttersäure	— 79°
154,5° (i. D.)	Aethylidenmilchsäureäthylester	—
155—158° (153,8°)	Anisol	— 37,5°
155—156° (152,2—153,2°)	Oenanthaldehyd	—
155,5—156°	Pinen	—
157°	n-Propylbenzol	—
157—158°	n-Hexylalkohol	—
157—158°	Methyl-n-amylcarbinol	—
159,5° (751,9 mm)	2,7-Dimethyloctan	—
160° (i. D.)	Glykolsäureäthylester	—
160° (745 mm)	Nonin	— 65°
160—165°	Nopinen	—
161—161,5°	Furfurol	—
162—164°	α-Dekanaphthen	—
162,3° (163,5°)	n-Buttersäure	— 7,9°
164°	Mesitylen	— 57,5°
165—170°	Brenztraubensäure	13,6°
166°	Capronsäureäthylester	—
167—168°	Sabinen	—
168—170°	Furfuralkohol	—
168—170° (752 mm)	β-Dekanaphthen	—
169,8°	Pseudocumol	—
ca. 170—173°	Phellandren	—
171—172°	Myrcen	—
172° (170,3°)	Phenetol	— 33,5°
172°	Decylen	—

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
173°	Isoamyläther	—
173°	Decan	— 31°
173—174°	Methylheptenon	—
173—174°	Methyläthylessigsäure	—
174°	Glykoldiformiat	—
ca. 174°	Sylvestren	—
175—175,5°	Hemellithol	—
175—176°	n-Heptylalkohol	— 36°
175—176°	m-Cymol	—
175—176°	p-Cymol	— 73,5°
175,5°	Methyl-p-Kresoläther	—
175,5—176,5°	Limonen	—
176°	Cineol	+ 1,5°
176—178°	Isobutylenglykol	—
176,7° (176,3°)	Isovaleriansäure	— 51°
177° (168—169°)	Essigsäurehexylester	—
177—177,5°	Angelikasäureisobutylester	—
177—178°	Dipenten	—
179°	Benzaldehyd	—
179—181° (195°)	Hendekanaphthen	—
ca. 180°	Terpinen	—
180,6—181,2°	Acetessigester	—
181—182° (745 mm)	Decin	— 36°
181,5°	Malonsäuredimethylester	—
182,2—182,4°	Inden	—
ca. 185—187°	Terpinolen	—
185,5° (186—186,4°)	n-Valeriansäure	—
186°	Oxalsäurediäthylester	—
186—187°	Glykoldiacetat	—
186,5—187°	2,5-Methylfurfurol	—
189,3° (187—188°)	Oenanthsäureäthylester	—
190—192° (195,5°)	n-Octylalkohol	— 18°
190,3° (188°)	Isovaleriansäureisoamylester	—
193—194°	Phenylacetaldehyd	—
194°	Fenchon	+ 5—6°
194,5°	Undecan	— 26,5°
195°	Undecylen	—
195—196°	Methyl-n-Heptylketon	— 19°
195—197°	β-Isodurol	—
196—198°	Methyläthylpropionsäure	—
197°	Dodekanaphthen	—
197°	Salicylaldehyd	—
197—197,5°	Glykol	— 17,4°
197—198°	Androl	—
197—198°	Linalooloxyd	—
ca. 198°	Linalool	—
198—198,3°	Benzoylchlorid	—
198—199°	Essigsäurelinolylester	—
198—200°	Methyl-n-Heptylcarbinol	—
198,4°	Malonsäurediäthylester	—
198,6°	Benzoesäuremethylester	—
200—201°	α- u. β-Thujon	—

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
200—201°	Angelikasäureisoamylester	—
202°	Acetophenon	+ 20,5°
202—203°	n-Capronsäure	— 8°
202—204° (745 mm)	Undecin	— 33°
202—204°	Prehnitol	— 4°
202,8°	m-Kresol	+ 3—4°
203,5—204° (i. D.)	γ-Butyrolakton	—
204,7°	Benzylalkohol	—
205—206°	Citronellal	—
206°	Caprylsäureäthylester	—
206—207°	γ-Valerolakton	—
207,7°	Isocapronsäure	— 35°
207—209°	n-Decylaldehyd	—
208°	Menthon	—
ca. 210°	Tanacetylalkohol	—
210° (206—208°)	Essigsäureoctylester	—
210,8°	2-Aethylphenol	—
211,2°	Benzoesäureäthylester	—
ca. 212—213°	Sabinol	—
214—215°	Santalon	—
214—216°	Dodecan	— 12°
215—217°	Hexanaphthencarbonsäure	—
215,5—216°	Essigsäurebenzylester	—
216°	Thymolmethyläther	—
216—217°	Bernsteinsäurediäthylester	— 20,8°
219—220°	Umbellulon	—
ca. 220°	Phenyläthylalkohol	—
220—224°	Pulegon	—
220—230°	Phellandral	—
221°	Kreosol	+ 5,5°
221—224° (745 mm)	Hydrozimtaldehyd	—
222—223°	Oenanthylsäure	— 10,5°
224°	Salicylsäuremethylester	— 8,3°
225—226°	Citronellol	—
225—227°	Nerol	—
226° (215—216°)	Methylchavicol	—
227° (221°)	Essigsäure-d-bornylester	—
227—228° (216—219°)	Pelargonsäureäthylester	—
227—228°	Essigsäure-l-menthylester	—
228°	Allylbenzoat	—
228—229°	Gingerol	—
228—230°	Carvon	—
229—230° (756 mm)	Geraniol	—
231°	n-Decylalkohol	+ 7°
231—233°	Methyl-n-nonylcarbinol	—
231,5°	Salicylsäureäthylester	+ 1,3°
232°	Methyl-n-nonylketon	+ 13,5°
232°	Safrol	+ 11°
234°	Tridecan	— 6,2°
235°	Phenylpropylalkohol	—
235,5°	p-Cuminaldehyd	—
237°	Chavicol	—

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
237—238°	α-Octonaphthensäure	—
237,7°	Carvacrol	+ 0,5°
240°	Essigsäureguajakolester	—
240—241°	Tetradecanaphthen	—
242—245°	Essigsäuregeranylester	—
243—245°	Caprinsäureäthylester	—
246—248°	Isosafrol	—
246—248°	Pentadecanaphthen	—
248°	Anisaldehyd	0°
ca. 250°	Zimtaldehyd	—
251—253°	Nononaphthensäure	—
252,5°	Tetradecan	+ 5,4°
253—254°	Pelargonsäure	+ 12,5°
253—254°	α-Santalen	—
253,5° (i. D.)	Eugenol	—
254—255°	Chavibetol	—
255°	Gurjunen	—
255°	Apfelsäurediäthylester	—
257—258°	Jasmon	—
258—259°	Triacetin	—
258—261° (741 mm)	Undecanaphthensäure	—
258—262°	Isoeugenol	—
263°	Methylisoeugenol	—
263°	Anisketon	—
(259—260°)	Zimtsäuremethylester	+ 36°
263—264°	β-Santalen	—
ca. 264°	Cedren	—
269°	Laurinsäureäthylester	—
270°	Salicylsäureisoamylester	—
270,5°	Pentadecan	+ 10°
271°	Zimtsäureäthylester	+ 12°
273—274° (260°)	Patschulen	—
274—275°	Cadinen	—
276—277°	Nerolidol	—
278°	Diacetylresorzin	—
280°	Weinsäurediäthylester	—
283°	Monoacetylresorzin	—
285° (302° i. D.)	m-Phthalsäurediäthylester	—
287—288°	Tributyrin	—
287,5°	Hexadecan	+ 18,2°
290°	Glyzerin	—
294°	Citronensäuretriäthylester	—
294—295° (285°)	Dillapiol	—
295°	Myristinsäureäthylester	10,5—11,5°
298,5° (i. D.)	o-Phthalsäurediäthylester	—
300—301°	α-Santalol	—
300—310°	Pentadecanaphthensäure	—
309—310°	β-Santalol	—
317—319°	Phenylessigsäurebenzylester	—
323—324°	Benzoesäurebenzylester	—

b) Verbindungen mit C, H, N und C, H, N, O.

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
+ 7,2°	Dimethylamin	—
16,5°	Aethylamin	—
17°	Aethylnitrit	—
25,2°	Blausäure	—
33—34° (31,5°)	Isopropylamin	—
49,7°	m-Propylamin	—
53,3°	Allylamin	—
55,5°	Diäthylamin	—
66°	Methylnitrat	—
68—69°	Isobutylamin	—
77,8°	n-Butylamin	—
81,6°	Acetonitril	— 44,4°
84°	Formaldoxim	—
86° (87,6°)	Aethylnitrat	—
89°	Triäthylamin	—
95°	Isoamylamin	—
97—98°	Propionitril	—
97—99°	Amylnitrit	—
105,7°	Piperidin	—
111°	Diallylamin	—
115,5°	Pyridin	—
116,5°	Aethylendiamin	—
119°	Krotonsäurenitril	—
129°	n-Hexylamin	—
129—130°	α-Pikolin	—
130—131°	Pyrrol	—
143,1°	γ-Pikolin	—
144—147° (143,4°)	β-Pikolin	—
155° (150—151°)	Triallylamin	—
171°	Aminoäthylalkohol	—
166°	d-Coniin	—
184,4°	Anilin	— 8°
185—187°	n-Octylamin	—
191,3°	Benzonitril	— 12,9°
192—195° (Zers.)	Formamid	+ 3°
193—195°	Hygrin	—
193,1°	Dimethylanilin	+ 2,5°
193,8°	Methylanilin	—
195°	Pelletierin	—
199,7° (197°)	o-Toluidin	—
203,3° (199,7°)	m-Toluidin	—
204°	Aethylanilin	—
210°	Valeriansäurediäthylamid	—
210,8°	Nitrobenzol	+ 5,7°
212°	4-Aminoxylol (1,3)	—
216° (i. D.)	2-Aminoxylol (1,3)	—
216,5°	Diäthylanilin	— 38,8°
218°	o-Anisidin	+ 5°
ca. 220°	Arekolin	—
220—221°	5-Aminoxylol (1,3)	—
222,3°	o-Nitrotoluol	—
227° (i. D. 745 mm)	as-Methylphenylhydrazin	—

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
229°	o-Phenetidin	—
229—230°	Mesidin	—
231,7°	Benzylcyanid	— 24,6°
238°	Chinolin	—
240—242°	l-Nikotin	—
243,5° (i. D.)	Phenylhydrazin	+ 24,1°
246—247°	Chinaldin	—
251° (244°)	m-Anisidin	—
254,2—254,6°	p-Phenetidin	+ 2,4°
265,5°	Lepidin	—
266—268°	Anthranilsäureäthylester	13°

c) Halogenhaltige Verbindungen.

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
	I. Fluorverbindungen.	
85°	Fluorbenzol	—
116—117° (i. D.)	Fluortoluol	—
	II. Chlorverbindungen.	
14° (12,5°)	Aethylchlorid	—
37° (35°)	Unsymm. Dichloräthylen	—
41,6° (40°)	Methylenchlorid	—
50,9°	Acetylchlorid	—
55°	Symm. Dichloräthylen	—
59,9° (57,5°)	Aethylidenchlorid	—
61,2°	Chloroform	— 70°
74,5°	Aethenyltrichlorid	—
78,5° (76,75°)	Tetrachlorkohlenstoff	—
83,7°	Aethylenchlorid	—
87—88°	Trichloräthylen	—
97,2°	Chloral	—
115° (114°)	Chloräthylenchlorid	—
121°	Perchloräthylen	—
132°	Chlorbenzol	— 45°
138° (129,5—130°)	Asymm. Tetrachloräthan	—
147°	Symm. Tetrachloräthan	—
159°	o-Chlortoluol	— 34°
161,7° (159,1°)	Pentachloräthan	—
162,2°	m-Chlortoluol	—
162,3°	p-Chlortoluol	+ 7,4°
172° (i. D.)	m-Dichlorbenzol	—
175°	Benzylchlorid	— 48°
175—176° (i. D.)	o-Chlorphenol	+ 7°
179°	o-Dichlorbenzol	—
189—191°	Dichloressigsäure	+ 4°
198—198,3°	Benzoylchlorid	—
212—214°	Benzolchlorid	— 16,1°
213—214°	Benzotrichlorid	— 21,2°

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
	III. Bromverbindungen.	
38,4°	Aethylbromid	—
98,5° (96,5—97,5°)	Methylenbromid	—
113° (108—110°)	Aethylidenbromid	—
131,6° (130°)	Aethylenbromid	+ 10°
149—150° (151,2°)	Bromoform	—
165° (157°)	Brombenzol	— 30,5°
174° (172—175°)	Bromal	—
180,3°	o-Bromtoluol	— 25,9°
183,7°	m-Bromtoluol	— 39,8°
186,5°	Bromäthylenbromid	— 26°
194—195°	o-Bromphenol	—
198—199°	Benzylbromid	—
208—211°	Asymm. Tetrabromäthan	—
219,4°	m-Dibrombenzol	+ 1—2°
233,8°	o-Dibrombenzol	+ 5,6°
	IV. Jodverbindungen.	
42,8°	Methyljodid	—
72,3°	Aethyljodid	—
89,5°	Isopropyljodid	—
102,4°	n-Propyljodid	—
177—179°	Aethylidenjodid	—
180°	Methylenjodid	+ 4°
188,2°	Jodbenzol	— 28,5°
204°	m-Jodtoluol	—
211° (204°)	o-Jodtoluol	—

d) Schwefelverbindungen.

α) Ohne N und Halogen.

Siedepunkt	Substanz	Schmelzpunkt
20°	Methylmerkaptan	—
36,2°	Aethylmerkaptan	—
37,5°	Methylsulfid	—
46,25°	Schwefelkohlenstoff	—
84°	Thiophen	—
91—92°	Aethylsulfid	—
93°	Thioessigsäure	—
95° (93°)	Thiacetsäure	—
101°	Vinylsulfid	—
140°	Allylsulfid	—
188°	Dimethylsulfat	— 24,5°
208° (Zers.)	Diäthylsulfat	—
	β) Mit N.	
131—132°	Aethylsenföl	— 5,9°
150,7°	Allylsenföl	—
159,5°	Sek. Butylsenföl	—
	γ) Mit Halogen.	
251,5°	Benzolsulfochlorid	+ 14,5°

Atomgewichte[1])

O = 16,00.

Ag . . .	107,88	Fe . . .	55,84	P . . .	31,04
As . . .	74,96	H . . .	1,008	Pb . . .	207,10
Au . . .	197,2	Hg . . .	200,6	Pt . . .	195,2
Ba . . .	137,37	J	126,92	S	32,07
Bi . . .	208,0	K . . .	39,10	Sb . . .	120,2
Br . . .	79,92	Li . . .	6,94	Se . . .	79,2
C	12,00	Mg . . .	24,32	Si . . .	28,3
Ca . . .	40,07	Mn . . .	54,93	Sn . . .	119,0
Cl . . .	35,46	N . . .	14,01	Sr . . .	87,63
Cu . . .	63,57	Na . . .	23,00	U . . .	238,5
F	19,0	Ni . . .	58,68	Zn . . .	65,37

[1]) Die in obiger Tabelle aufgeführten Atomgewichte wurden bei der Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der organischen Verbindungen (s. S. 987) benützt.

Sachregister[1])

einschl. Formel, Molekulargewicht und prozentischer Zusammensetzung der Verbindungen.

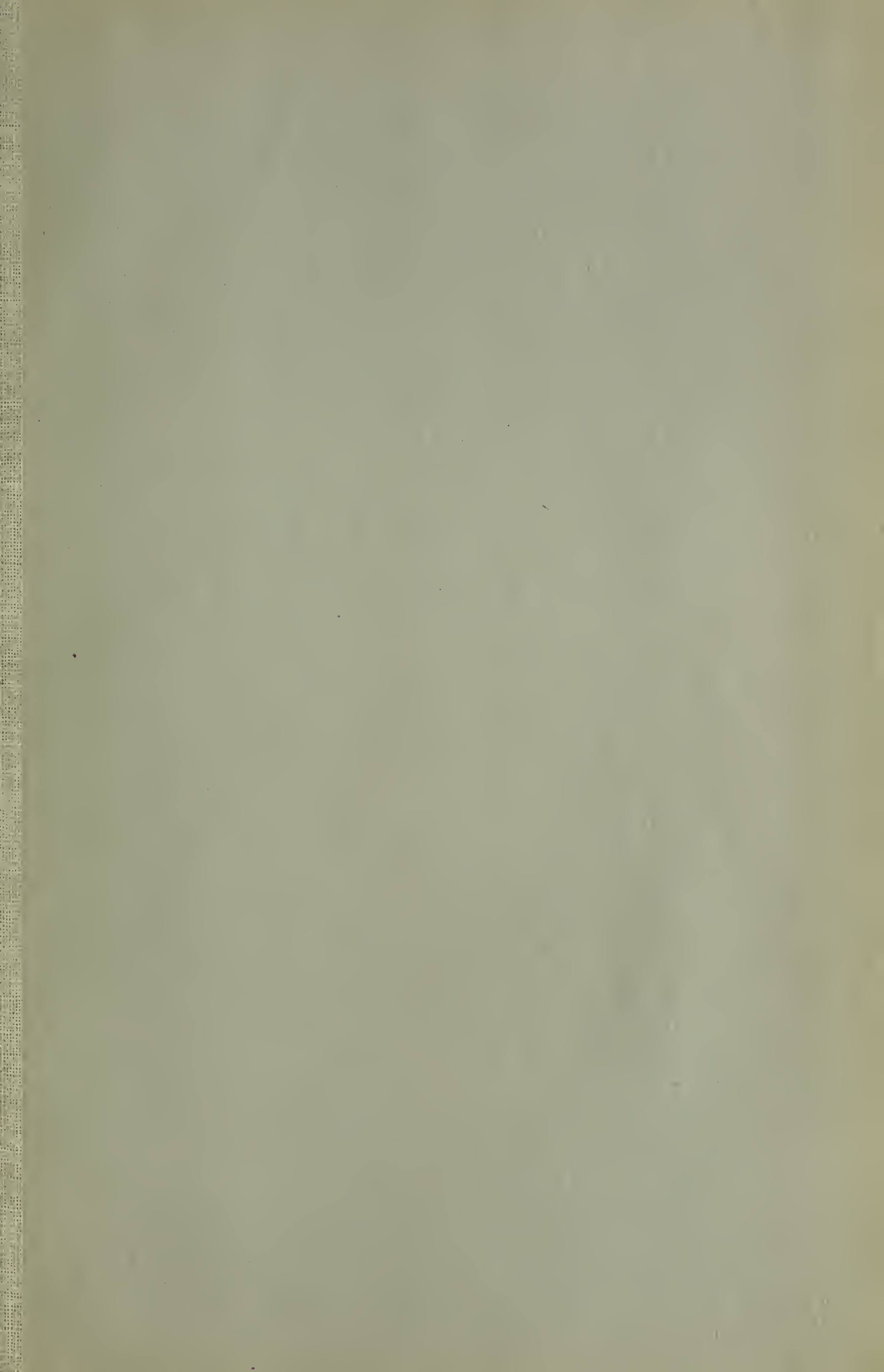
[1]) Worte mit C (c) suche auch unter Z (z) oder K (k), solche mit Y (y) auch unter I (i).

	Seite	Formel	Mol.-Gew.	Prozentische Zusammensetzung
Benzochinon	*408*	$C_6H_4O_2$	108,03	C 66,65 H 3,73 O 29,62
Benzoesäure	*315*	$C_7H_6O_2$	122,05	C 68,83 H 4,95 O 26,22
– Nachweis in Nahrungsmitteln	*318. 943*	—	—	
– — neben anderen Säuren .	*318*	—	—	—
Benzoesäureäthylester . . .	*66. 429*	$C_9H_{10}O_2$	150,08	C 71,96 H 6,72 O 21,32
Benzoesäureallylester	*429*	$C_{10}H_{10}O_2$	162,08	C 77,04 H 6,22 O 19,74
Benzoesäureanhydrid	*393*	$C_{14}H_{10}O_3$	226,08	C 74,31 H 4,46 O 21,23
Benzoesäurebenzylester . . .	*429*	$C_{14}H_{12}O_2$	212,10	C 79,21 H 5,70 O 15,09
Benzoesäureguajakolester . .	*452*	$C_{14}H_{12}O_3$	228,10	C 73,65 H 5,30 O 21,05
Benzoesäure-p-kresolester . .	*451*	$C_{14}H_{12}O_2$	212,10	C 79,21 H 5,70 O 15,09
Benzoesäuremethylester . . .	*429*	$C_8H_8O_2$	136,06	C 70,56 H 5,93 O 23,52
Benzoesäure-β-naphtholester .	*451*	$C_{17}H_{12}O_2$	248,10	C 82,22 H 4,88 O 12,90
Benzol	*34. 35*	C_6H_6	78,05	C 92,25 H 7,75
– Unterscheidung von Benzin	*36*	—	—	—
Benzolpikrat	*35*	$C_{12}H_9O_7N_3$	307,10	C 46,89 H 2,95 O 36,47 N 13,69
Benzolsulfamid	*36*	$C_6H_7O_2NS$	157,14	C 45,82 H 4,49 O 20,36 N 8,92 S 20,41
Benzolsulfochlorid	*653*	$C_6H_5O_2SCl$	176,57	C 40,78 H 2,86 O 18,12 S 18,16 Cl 20,08
Benzolsulfoguanidin	*510*	$C_7H_9O_2N_3S$	199,17	C 42,18 H 4,56 O 16,06 N 21,10 S 16,10
Benzonaphthol	*451*	$C_{17}H_{12}O_2$	248,10	C 82,22 H 4,88 O 12,90
Benzonitril	*491*	C_7H_5N	103,05	C 81,51 H 4,89 N 13,60
Benzopersäure	*395*	$C_7H_6O_3$	138,05	C 60,85 H 4,38 O 34,77
Benzophenon	*170*	$C_{13}H_{10}O$	182,08	C 85,67 H 5,54 O 8,79
Benzophenon-p-nitrophenyl-hydrazon	*170*	$C_{19}H_{15}O_2N_3$	317,15	C 71,89 H 4,77 O 10,09 N 13,25
Benzophenonoxim	*170*	$C_{13}H_{11}ON$	197,10	C 79,14 H 5,63 O 8,12 N 7,11
Benzophenonphenylhydrazon .	*170*	$C_{19}H_{16}N_2$	272,15	C 83,78 H 5,93 N 10,29
Benzosol	*452*	s. Benzoesäureguajakolester		
Benzotrichlorid	*464*	$C_7H_5Cl_3$	195,42	C 42,98 H 2,58 Cl 59,44
Benzoylarbutin	*802*	$C_{19}H_{20}O_8$	376,16	C 60,61 H 5,36 O 34,03
Benzoylcellulosen	*446*	—	—	—
Benzoylchavibetol	*403*	$C_{17}H_{16}O_3$	268,13	C 76,08 H 6,02 O 17,90
Benzoylchlorid	*393*	C_7H_5OCl	140,50	C 59,79 H 3,59 O 11,38 Cl 25,24
Benzoylcubebin	*404*	$C_{17}H_{14}O_4$	282,11	C 72,31 H 5,00 O 22,69
Benzoyleugenol	*402*	$C_{17}H_{16}O_3$	268,13	C 76,08 H 6,02 O 17,90
Benzoylisoeugenol	*403*	$C_{17}H_{16}O_3$	268,13	C 76,08 H 6,02 O 17,90
Benzoylperoxyd	*394*	$C_{14}H_{10}O_4$	242,08	C 69,40 H 4,16 O 26,44
Benzoylwasserstoffperoxyd . .	*395*	s. Benzopersäure		
Benz-p-Toluidid	*315*	$C_{14}H_{13}ON$	211,11	C 79,58 H 6,21 O 7,58 N 6,63
Benzylalkohol	*85*	C_7H_8O	124,06	C 67,71 H 6,50 O 25,79
Benzylanilin	*538*	$C_{13}H_{13}N$	183,11	C 85,19 H 7,16 N 7,65
Benzylbromid	*465*	C_7H_7Br	170,98	C 49,13 H 4,13 Br 46,74
Benzylchlorid	*464*	C_7H_7Cl	126,52	C 66,39 H 5,58 Cl 28,03
Benzylcyanid	*491*	C_8H_7N	117,07	C 82,01 H 6,03 O 11,96
Benzyljodid	*465*	C_7H_7J	217,98	C 38,54 H 3,24 J 58,22
Benzylphenylurethan	*85*	$C_{14}H_{13}O_2N$	227,11	C 73,97 H 5,77 O 14,09 N 6,17
Benzylphthalestersäure . . .	*85*	$C_{15}H_{12}O_4$	256,10	C 70,29 H 4,72 O 24,99
Berberin	*700*	$C_{20}H_{17}O_4N$	335,15	C 71,61 H 5,11 O 19,10 N 4,18
— Trennung von Hydrastin .	*698*	—	—	—
Bernsteinsäure	*326.329.331*	$C_4H_6O_4$	118,05	C 40,66 H 5,12 O 54,22
Bernsteinsäurediäthylester . .	*430*	$C_8H_{14}O_4$	174,11	C 55,13 H 8,11 O 36,76
Bernsteinsäuredimethylester .	*430*	$C_6H_{10}O_4$	146,08	C 49,29 H 6,90 O 43,81
Betain	*641*	$C_5H_{11}O_2N$	117,10	C 51,24 H 9,47 O 27,33 N 11,96

Autorenregister.












UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063067836